

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Departamento de Química-Física



TESIS DOCTORAL

**Mecanismos de polimerización y estado cristalino en poli (1,3-dioxolano)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Rufina Álamo Matesanz**

Madrid, 2015

Rufina Alamo Matesanz

TP  
1981  
114



x - 53 - 043973 - 9

MECANISMOS DE POLIMERIZACION Y ESTADO CRISTALINO  
EN POLI (1,3 - DIOXOLANO)

Departamento de Química-Física  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1981



BIBLIOTECA

© Rufina Alamo Matesanz  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1981  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-13972-1981

Autor: RUFINA ALAMO MATESANZ

MECANISMOS DE POLIMERIZACION Y ESTADO

CRISTALINO EN POLI(1,3-DIOXOLANO)

Director: JOSE M<sup>º</sup> GOMEZ FATOU

Profesor de Investigación y Jefe de la Sección  
de Física y Fisico-Química de Polímeros del  
Instituto de Plásticos y Caucho (C.S.I.C.)

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Física  
Año 1980

INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO  
C.S.I.C.



I

Los trabajos correspondientes a esta Memoria - han sido realizados en la Unidad Estructural de Física y Física-Química de polímeros del Instituto de Plásticos y Caucho del Consejo Superior de Investigaciones científicas, bajo la dirección del Dr. José M<sup>º</sup> Gómez Fatou, Profesor de Investigación y Jefe de la citada Unidad Estructural y del Dr. Julio Guzmán Perote, Colaborador de la misma, a quienes deseo expresar mi mayor agradecimiento por su ayuda y dirección.

Asímismo deseo agradecer al personal de la Unidad la colaboración prestada, así como a todos los que de una u otra forma han contribuido a la realización de este trabajo.

II

A mis padres

### III

#### INTRODUCCION

La polimerización catiónica constituye uno de los más importantes campos de investigación sobre macromoléculas. En particular la polimerización por apertura de anillo de heterociclos es un medio de preparación de polímeros con estructuras perfectamente controladas y que permite la síntesis de "polímeros vivos", prácticamente monodispersos, con una distribución homogénea de pesos moleculares tipo Poisson, cuando se utilizan catalizadores adecuados.

La polimerizabilidad de un monómero cíclico, por vía catiónica, depende de tres factores fundamentales: tensión del anillo, basicidad del monómero y naturaleza de los sustituyentes. El mecanismo ideal de polimerización implica una reacción de iniciación seguida de una propagación que transcurre sin terminación o transferencia, aunque a veces existan reacciones que son inevitables debido a la propia naturaleza del medio de reacción: transferencia al disolvente, monómero o polímero. Es evidente también que estas reacciones de polimerización catiónica deben ser realizadas en ausencia total de sustancias nucleofílicas que puedan reaccionar con las especies en crecimiento, por lo que será necesario trabajar preferentemente en alto vacío.

El proceso de polimerización, gobernado por la energía libre de polimerización, estará tanto más desplazado hacia la formación de polímero cuanto menor sea este término. Teniendo en cuenta los valores de entalpías, entropías y energías libres de polimerización reportados para la polimerización de éteres cíclicos, los ciclos con mayor tensión angular serán más fácilmente polimerizables desde un punto de vista puramente termodinámico. Por el contrario, anillos de seis eslabones, tales como el oxano, aún no se han conseguido polimerizar.

La polimerización catiónica de monómeros cíclicos presenta un gran interés por la posibilidad de síntesis de nuevos polímeros y por el estudio de los mecanismos de polimerización que, en gran --



#### IV

parte de los casos, son pobremente conocidos. Los mecanismos de polimerización están condicionados específicamente por la naturaleza del contraíón y el efecto del disolvente; así pues, dependiendo de la polaridad del medio de reacción, cuando se utilicen determinados catalizadores, podrán coexistir iones libres o pares iónicos - con especies covalentes y la velocidad del proceso dependerá de la proporción relativa de unas especies respecto de las otras.

Los escasos estudios sobre la polimerización de acetales cíclicos con iniciadores cuyos contraiones son capaces de impartir carácter covalente a las especies en crecimiento, tales como el anión perclorato, nos ha llevado a realizar el análisis del mecanismo y cinética de polimerización del 1,3-dioxolano con perclorato de acetilo y perclorato de tereftaloilo. La utilización de estos catalizadores puede conducir a un control de la velocidad de polimerización ya que su actividad es menor que la de las sales iónicas.

Por otra parte, se ha considerado absolutamente necesario el estudio comparativo del mecanismo y cinética de polimerización del 1,3-dioxolano y del tetrahidrofurano con los iniciadores indicados, ya que la polimerización vía catiónica del último monómero es más conocida. Es evidente que este estudio podrá aportar nuevos conocimientos sobre la polimerización catiónica de acetales cíclicos.

Independientemente del interés científico del análisis del mecanismo de polimerización, es necesario, para realizar el estudio del estado sólido en este sistema, disponer de polímeros cuyos pesos moleculares estén comprendidos en un amplio intervalo y a ser posible con una distribución muy estrecha.

El análisis del estado cristalino en este polímero presenta un gran interés ya que existen muy escasos antecedentes sobre su comportamiento en el estado sólido. Como es sabido, el estudio del estado cristalino en polímeros constituye un campo de investigación muy atrayente para establecer la correlación con las propiedades físicas y mecánicas del material. También es necesario considerar otros aspectos fundamentales sobre la cristalización de políme

ros, aún no esclarecidos, y en especial aquellos que se refieran a la influencia de la estructura química y del peso molecular y distribución de especies moleculares en el sistema.

Muchos son los factores que determinan la posibilidad de que un polímero pueda presentarse en estado cristalino. En cuanto a la estructura se refiere, parece axiomático que es necesario un alto grado de regularidad química y estructural; sin embargo, hay que resaltar que otros factores termodinámicos y cinéticos gobiernan el proceso de cristalización variando el contenido en cristalinidad y la perfección del estado cristalino alcanzado, en función de esos parámetros. Otros aspectos importantes a señalar son el carácter semicristalino de estos sistemas y la posibilidad de morfologías y texturas determinadas en función de las condiciones de cristalización.

Aunque es sabido que el poli(1,3-dioxolano) puede presentar tres modificaciones cristalinas en función de la historia térmica del sistema, no existe en la bibliografía un estudio sistemático de la influencia del peso molecular y de las condiciones de cristalización sobre la cinética de transformación de fase que tiene lugar cuando el sistema se subenfria desde el estado fundido, ni tampoco sobre la morfología desarrollada como consecuencia de las distintas condiciones de cristalización.

Por todo ello, ha sido necesario el estudio de la cristalización isotérmica de este sistema en función del subenfriamiento y del peso molecular para determinar el coeficiente de temperatura del proceso, el grado de cristalinidad alcanzado en el sistema en función de estos parámetros y el tipo de morfología que se crea.

Los análisis dilatométricos de la cinética de cristalización deben ser comparados con análisis microscópicos que permitan, no solamente la medida del crecimiento lineal de las estructuras en función del peso molecular y del subenfriamiento, sino también la observación de las estructuras formadas.

En el caso de cristalizaciones isotérmicas y dependiendo del peso molecular, otros polímeros presentan diferentes estructuras -

## VI

que varían entre esferulitas más o menos distorsionadas a otros modos de agregación, obteniéndose mapas morfológicos que delimitan - las regiones de peso molecular y temperatura de cristalización en los que ocurren cambios en la morfología.

Para el análisis experimental y teórico de la cristalización, es necesario determinar previamente las transiciones térmicas que tienen lugar en el sistema y, principalmente, la temperatura de fusión en función del peso molecular y de la temperatura de cristalización. Como es sabido, la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico no es medible experimentalmente en el caso de polímeros, debido al carácter semicristalino y al tamaño finito de los cristales que conducen a una disminución de esta temperatura. Por tanto, es necesario recurrir a métodos de extrapolación experimentales y teóricos para obtener dicho parámetro.

Se ha realizado también un estudio complementario de la transición vítrea, transición principal de segundo orden correlacionada en sistemas semicristalinos con la interfase amorfa y que depende del peso molecular y de las condiciones de cristalización.

Como resumen final, los objetivos fundamentales de este trabajo han estado dirigidos al estudio de la polimerización del 1,3---dioxolano y de la cristalización, transiciones térmicas y morfología de los polímeros obtenidos.

La presente investigación constituye, por tanto, una aporta--ción original al conocimiento de la polimerización de acetales cí-clicos y del estado cristalino del poli(1,3-dioxolano).

A fin de facilitar la exposición de esta Memoria, la hemos dividido en las siguientes partes:

## VII

### INDICE

Pag.

#### CAPITULO I

##### MECANISMO Y CINETICA DE POLIMERIZACION DEL 1,3-DIOXOLANO CON PERCLORATO DE ACETILO Y PERCLORATO DE TEREFTALOILO

I-1.- INTRODUCCION	2
I-2.- PARTE EXPERIMENTAL	
I-2a.- Purificación de productos	6
I-2b.- Polimerización de 1,3-dioxolano con perclo- rato de acetilo	10
I-2c.- Polimerización de 1,3-dioxolano con perclo- rato de tereftaloilo	12
I-2d.- Caracterización de los polímeros obtenidos	12
I-3.- RESULTADOS Y DISCUSION	18

#### CAPITULO II

##### COMPARACION DE LA CINETICA DE POLIMERIZACION DEL 1,3-DIOXOLANO CON LA CINETICA DE POLIMERIZACION DEL TETRAHIDROFURANO CON LOS MISMOS CATALIZADORES

II-1.- INTRODUCCION	30
II-2.- PARTE EXPERIMENTAL	
II-2a.- Purificación de productos	32
II-2b.- Procedimiento de polimerización	32
II-3.- RESULTADOS Y DISCUSION	35
BIBLIOGRAFIA CORRESPONDIENTE A LOS CAPITULOS I Y II	53

# VIII

<u>CAPITULO III</u>	<u>Pag.</u>
TRANSICIONES TERMICAS EN POLI(1,3-DIOXOLANO)	
III-1.- INTRODUCCION	59
III-2.- PARTE EXPERIMENTAL	
III-2a.- Fraccionamiento y caracterización de - muestras	67
III-2b.- Determinación de la temperatura de fu- sión en equilibrio	75
III-2c.- Determinación de la entalpía de fusión	77
III-2d.- Determinación de la temperatura de tran- sición vítrea	84
III-3.- RESULTADOS Y DISCUSION	88
 <u>CAPITULO IV</u>	
CRISTALIZACION DEL POLI(1,3-DIOXOLANO) A PARTIR DEL ES- TADO FUNDIDO	
IV-1.- INTRODUCCION	104
IV-2.- PARTE EXPERIMENTAL	118
IV-3.- RESULTADOS Y DISCUSION	
IV-3a.- Cinética de la cristalización	122
IV-3b.- Análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización de poli(1,3-dioxolano)	137
IV-3c.- Morfología	146
IV-3d.- Análisis de la cristalización por micros- copia óptica	164
BIBLIOGRAFIA CORRESPONDIENTE A LOS CAPITULOS III Y IV	177
 CONCLUSIONES	 184

CAPITULO I

MECANISMO Y CINETICA DE POLIMERIZACION DEL  
1,3-DIOXOLANO CON PERCLORATO DE ACETILO Y  
PERCLORATO DE TEREFTALOILO

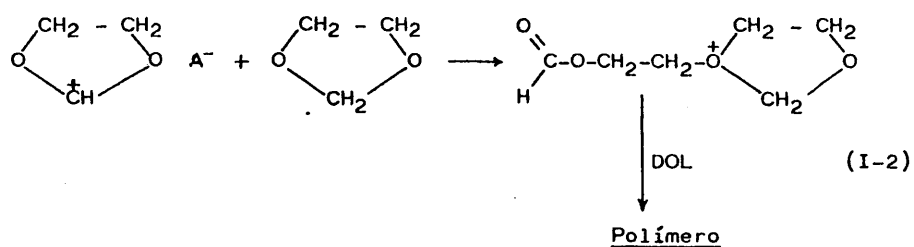
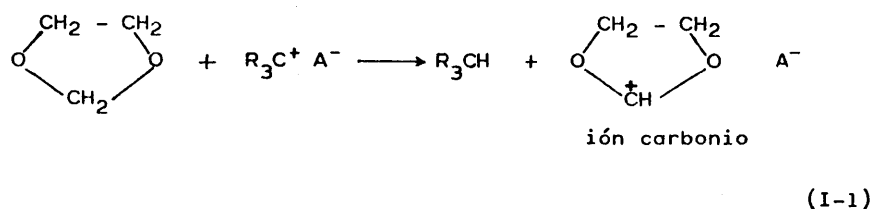
CAPITULO IMECANISMO Y CINETICA DE POLIMERIZACION DEL 1,3-DIOXOLANO CON  
PERCLORATO DE ACETILO Y PERCLORATO DE TEREFTALOILOI-1.- INTRODUCCION

La polimerización iónica constituye uno de los más importantes campos de investigación sobre macromoléculas. En particular, - la apertura de anillos de heterociclos es un medio de preparación de polímeros muy utilizado en los últimos años dando lugar a "polímeros vivos" cuando se utilizan iniciadores apropiados (1,2).

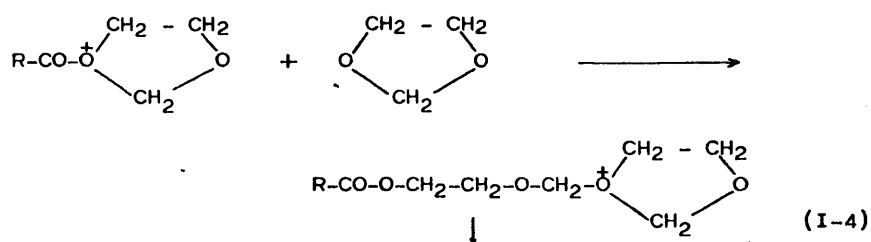
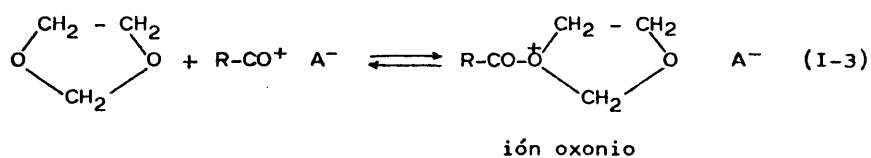
En el caso del tetrahidrofurano (THF) la polimerización catiónica no presenta problemas con catalizadores en los que el contra-ión es estable ( $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,.....) como se verá más adelante en el capítulo II. Por el contrario, el mecanismo de polimerización por vía catiónica del 1,3-dioxolano (DOL) permanece en la actualidad sujeto a controversia. Distintos investigadores han sugerido que la polimerización de este heterociclo además de seguir el mecanismo normal con formación de iones oxonio y posterior propagación a través de los mismos, como ha sido mostrado con otros - éteres cíclicos, existen otras especies formadas por reacciones secundarias capaces de dar lugar a reacciones de propagación.

Los mecanismos de polimerización del 1,3-dioxolano que han sido postulados, son los siguientes:

a) Con sales estables de trifenilmetano como catalizadores -- (3-6) se ha observado que el proceso de iniciación es complejo. La propagación se produce a través de iones oxonio, aunque también se forman otras especies iónicas por abstracción de un ión hidruro -- del monómero por el catalizador, con la formación de un carbocatión y posterior ataque de éste a la unidad monomérica:

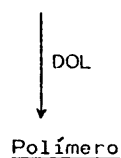


b) Las sales de oxonio, inician y propagan la polimerización a través de iones oxonio (6-8), sin embargo también se pueden producir, como en el caso anterior, otras especies que complican el mecanismo cinético de polimerización. En general, las reacciones de iniciación y propagación pueden esquematizarse de la forma siguiente:

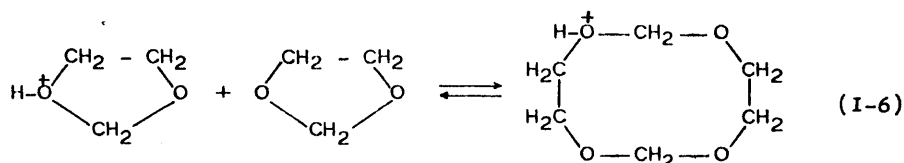
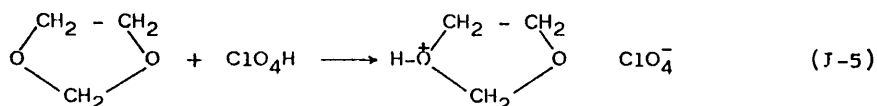




4



c) Para la polimerización de 1,3-dioxolano con ácido perclórico, se ha postulado (9) un mecanismo de polimerización con formación de un ión oxonio en el proceso de iniciación y posterior propagación por expansión del ciclo, de la forma siguiente:



Por otra parte, la polimerización catiónica de éteres cíclicos con derivados de superácidos como catalizadores, se ha estudiado ampliamente en los últimos años (10,20). La mayoría de estos estudios se han realizado por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{19}\text{F}$  habiéndose observado dos tipos de especies en crecimiento, macroes teres y especies iónicas. Se han realizado determinaciones cuantitativas, a partir de datos cinéticos, para las especies iónicas y covalentes en crecimiento, en una gran variedad de condiciones, -- particularmente para la polimerización del tetrahydrofurano, lo -- cual ha dado lugar a acumular una considerable información sobre -- las estructuras y reactividades de estas especies en crecimiento -- así como los efectos del disolvente sobre las mismas y por tanto --

sobre la velocidad global de polimerización. La coexistencia de especies iónicas y covalentes en crecimiento también ha sido confirmada en la polimerización catiónica de monómeros vinílicos (21-23) e iminoéteres cíclicos (24).

Sin embargo, son escasos los estudios realizados sobre polimerización de acetales cíclicos con superácidos y derivados de superácidos (25,26); aún así, se ha demostrado la presencia de especies iónicas y covalentes en la polimerización de 1,3-dioxolano con ---fluorsulfonato de metilo (26).

La utilización de iniciadores catiónicos en los cuales el contraión es capaz de impartir un carácter covalente a las especies en crecimiento, puede ser de gran interés a la hora de controlar la velocidad de polimerización de monómeros que con iniciadores normales polimerizan muy rápidamente, puesto que la actividad de aquellos iniciadores es menor que la de sales iónicas (17,18). Esto es lo que nos ha movido a realizar el estudio de la polimerización del 1,3-dioxolano con perclorato de acetilo y perclorato de tereftaloilo.

## I-2.- PARTE EXPERIMENTAL

Las reacciones de polimerización iónica precisan de la ausencia total de todo tipo de sustancias que puedan destruir las especies que inician y propagan la reacción, es decir, se precisa llevar a cabo tales procesos en atmósfera exenta de dichos compuestos. Se puede utilizar una atmósfera de gas inerte altamente purificado como nitrógeno, argón o helio, o se puede trabajar en alto vacío, entendiendo por tal aquél en que la presión máxima debida a los gases "no condensables", en nitrógeno líquido, sea del orden de  $10^{-5}$  mm de Hg. Se eligió este último por sus mayores posibilidades. Se requiere un dispositivo experimental con el que sea posible eliminar todo aquello que pueda destruir bien al iniciador o al polímero vivo en crecimiento. Algunas impurezas que generalmente llevan los compuestos orgánicos, tales como agua, peróxidos,..... etc, -- pueden eliminarse en principio por métodos convencionales; no obstante, para las experiencias realizadas en este trabajo, aún trazas de agua, dióxido de carbono y oxígeno del aire deben ser excluidas. Una línea de alto vacío permite llevar a cabo tan rigurosas condiciones experimentales.

### I-2a.- PURIFICACION DE PRODUCTOS

#### Disolventes y monómero:

El 1,3-dioxolano (FLUKA) se mantuvo sobre hidruro cálcico durante 48 horas y posteriormente se destiló a vacío sobre sucesivos espejos de sodio.

Cloruro de metileno (MERCK), se mantuvo en contacto con ácido sulfúrico concentrado durante una semana, el objeto de este tratamiento es eliminar al máximo los hidrocarburos aromáticos y el tipo de fenos que pueden acompañar al disolvente. Seguidamente se separó la fase orgánica y se lavó con agua destilada, se decantó y se separó la fase acuosa. La fase orgánica se trató con cloruro cálcico y finalmente se destiló, conservándose el disolvente purificado a va--

cio sobre hidruro cálcico.

#### Preparación de los catalizadores:

Para la polimerización catiónica del 1,3-dioxolano se han utilizado dos tipos de catalizadores que tienen en común el poseer el mismo contraión ( $\text{ClO}_4^-$ ): perclorato de acetilo y perclorato de tereftaloilo.

Se partió de un cloruro de acetilo (MERCK) de un 99% de pureza, pero debido a la facilidad de hidrólisis de este compuesto, se llevó a cabo una cuidadosa destilación fraccionada y posterior destilación a vacío, inmediatamente antes de su utilización en cada experiencia.

El cloruro de tereftaloilo fue purificado por sucesivas recristalizaciones de hexano seco (27) y secado en estufa de vacío durante 48 horas aproximadamente. Posteriormente se conservó a vacío, con el fin de evitar la formación del ácido, y protegido de la luz. Previamente a la realización de las experiencias, se confirmó la ausencia de ácido mediante espectroscopía infrarroja y de RMN (fig. I-1 y I-2). No aparece una banda entre 3300 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace O-H en ácidos, así como se nota la ausencia de bandas en el espectro de RMN a campo negativo.

El perclorato de plata comercial suele estar muy hidratado, debido a la gran capacidad de asociación de este compuesto con moléculas de agua; por ello y previamente a su utilización, se usó el método de deshidratación de Radell y col. (28) para lo cual a 150 ml. de benceno seco se añadieron 25 gr. de  $\text{ClO}_4\text{Ag}$  y se mantuvieron a reflujo en un separador Dean y Stark durante cuatro horas, al cabo de las cuales se separó todo el agua en forma de mezcla azeotrópica. Posteriormente la solución fue enfriada y tratada con 100 ml. de pentano seco. El precipitado de perclorato de plata resultante fue filtrado, secado a vacío, colocado en un tubo cerrado y protegido de la luz dentro de un desecador con pentóxido de fósforo.

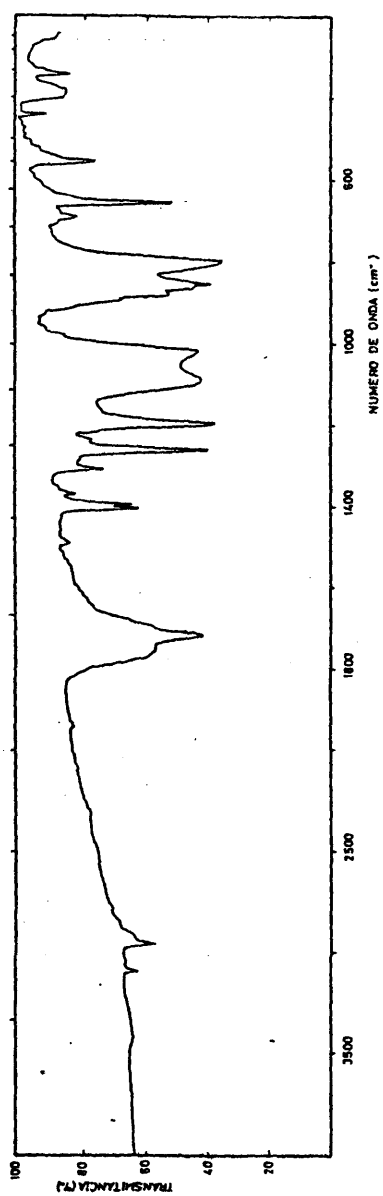


Fig. I-1: Espectro de IR del cloruro de tereftaloilo (BrK)

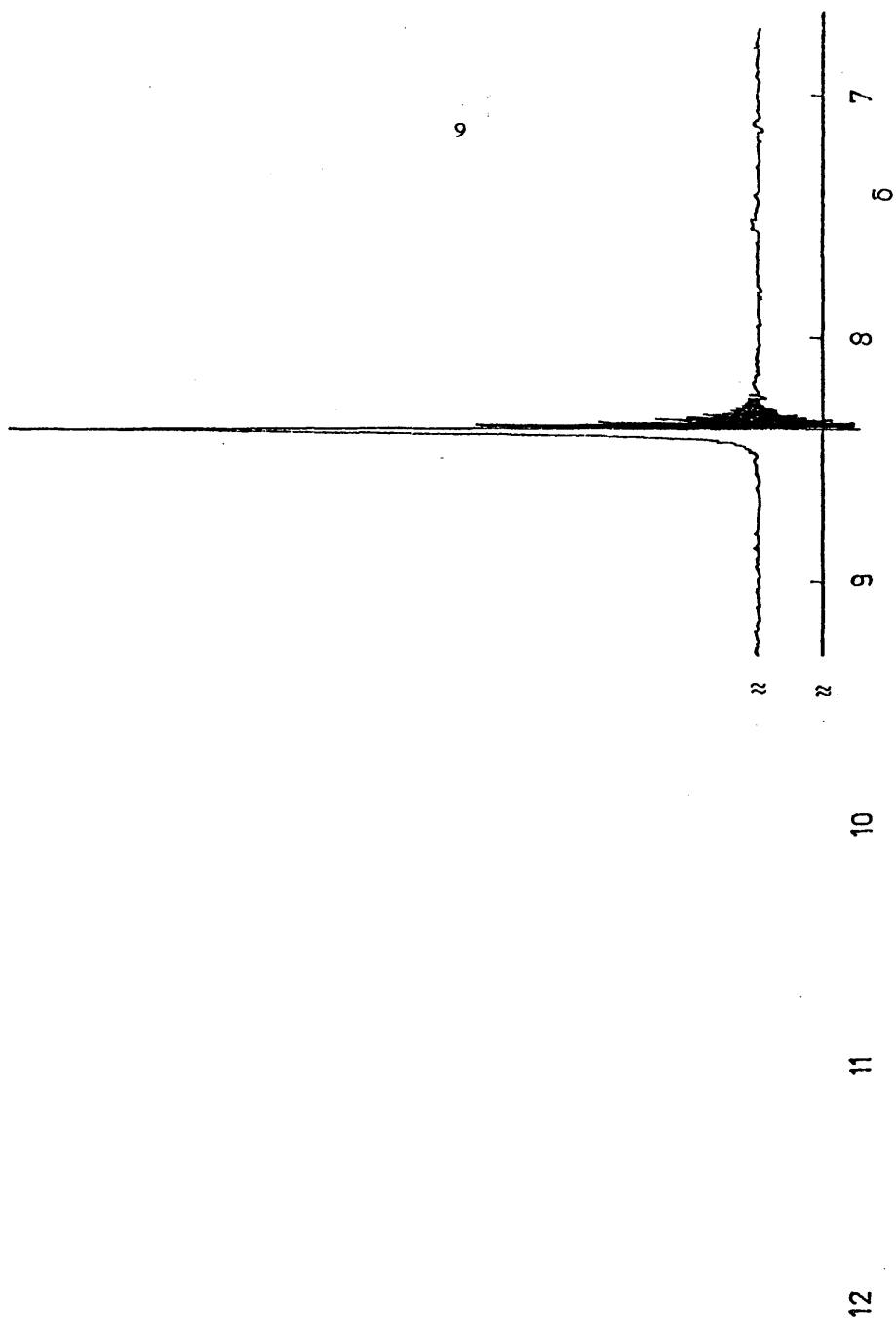
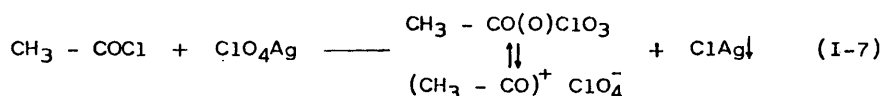


Fig. I-2: Espectro de RMN del cloruro de tereftaloilo  
(disolvente: Cl<sub>4</sub>C, 60 MHz, TMS)

## I-2b.- POLIMERIZACION DE 1,3-DIOXOLANO CON PERCLORATO DE ACETILO

La formación del perclorato de acetilo se realizó siguiendo el método descrito por Baum y Beard (29), a partir del cual el proceso de reacción puede esquematizarse de la forma siguiente:



El proceso operativo experimental se realizó de la siguiente forma:

Sobre una suspensión de 24 milimoles de  $\text{ClO}_4\text{Ag}$  en cloruro de metileno se añadieron 16,8 milimoles de cloruro de acetilo y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 10 horas aproximadamente.

El cloruro de plata resultante fue filtrado a vacío y la solución de perclorato de acetilo mantenida a  $0^\circ\text{C}$ . A esta temperatura el catalizador fue estable durante varios días.

Que la reacción de formación del perclorato de acetilo es completa, se comprobó mediante análisis de RMN, utilizando cloruro de metileno como referencia interna. La figura I-3 muestra los espectros de resonancia del perclorato de acetilo y del cloruro de acetilo, observándose la diferencia entre las resonancias de los protones metílicos correspondientes a cada uno de los compuestos.

Las reacciones de polimerización fueron seguidas por métodos dilatométricos convencionales (30-32). Los dilatómetros se cerraron a vacío y se colocaron en baños termostatizados con un control de temperatura de  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Las polimerizaciones se han llevado a cabo en disolución de cloruro de metileno a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$ . Los polímeros resultantes se terminaron con una solución saturada de acetato sódico en ácido acético. Los poli(1,3-dioxolano) resultantes se precipitaron en hexano, se filtraron, secaron y se purificaron por disolución en benceno y posterior liofilización.

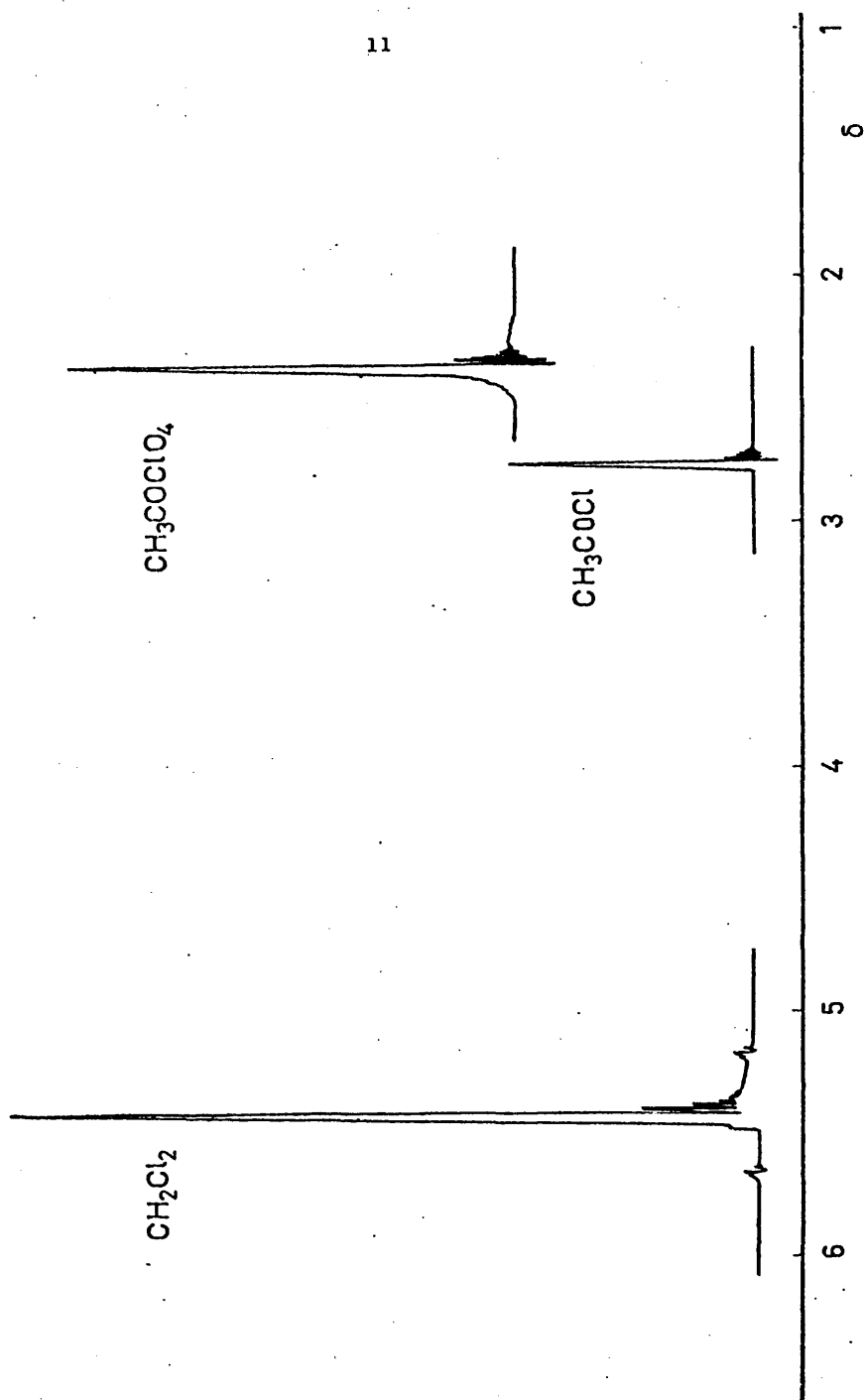


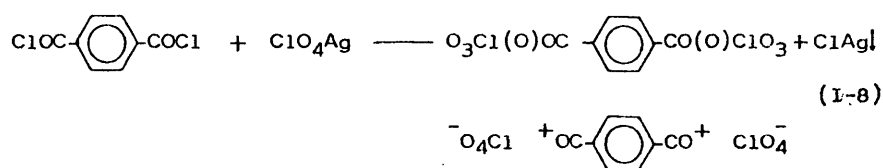
Fig. I-3: Espectro de RMN del perclorato de acetilo y del cloruro de acetilo en cloruro de metileno como disolvente



I-2c.- POLIMERIZACION DE 1,3-DIOXOLANO CON PERCLORATO DE TEREFTALOILO

El método de formación del perclorato de tereftaloilo es -- análogo al utilizado en la formación del perclorato de acetilo. Se pesó la cantidad exacta de cloruro de tereftaloilo y un exceso de perclorato de plata y se introdujo en una ampolla en la línea de - alto vacío. Se destiló a continuación cloruro de metileno y, me--- diante agitación vigorosa de esta suspensión formada durante diez horas aproximadamente a temperatura ambiente, se obtuvo el catali- zador. Soluciones de perclorato de tereftaloilo en cloruro de meti- leno fueron estables a 0°C durante tres o cuatro días.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



La completa formación del catalizador se comprobó por espec-- troscopía de RMN utilizando cloruro de metileno como referencia in- terna. La figura I-4 muestra la variación entre la resonancia de - los protones aromáticos del cloruro de tereftaloilo y los del per- clorato de tereftaloilo.

Las polimerizaciones se han realizado en solución de cloruro de metileno y a 0°C. Los polímeros resultantes fueron terminados y purificados como en el caso anterior.

I-2d.- CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS OBTENIDOS

Los polímeros obtenidos fueron caracterizados mediante es-- pectroscopía de IR (utilizando un modelo Perkin Elmer 457) y de -- RMN (modelo Varian EM-390, 90 MHz). La medida de pesos moleculares promedios en número inferiores a 20000, se realizó por osmometría de presión de vapor y los superiores a 20000 mediante medidas de -

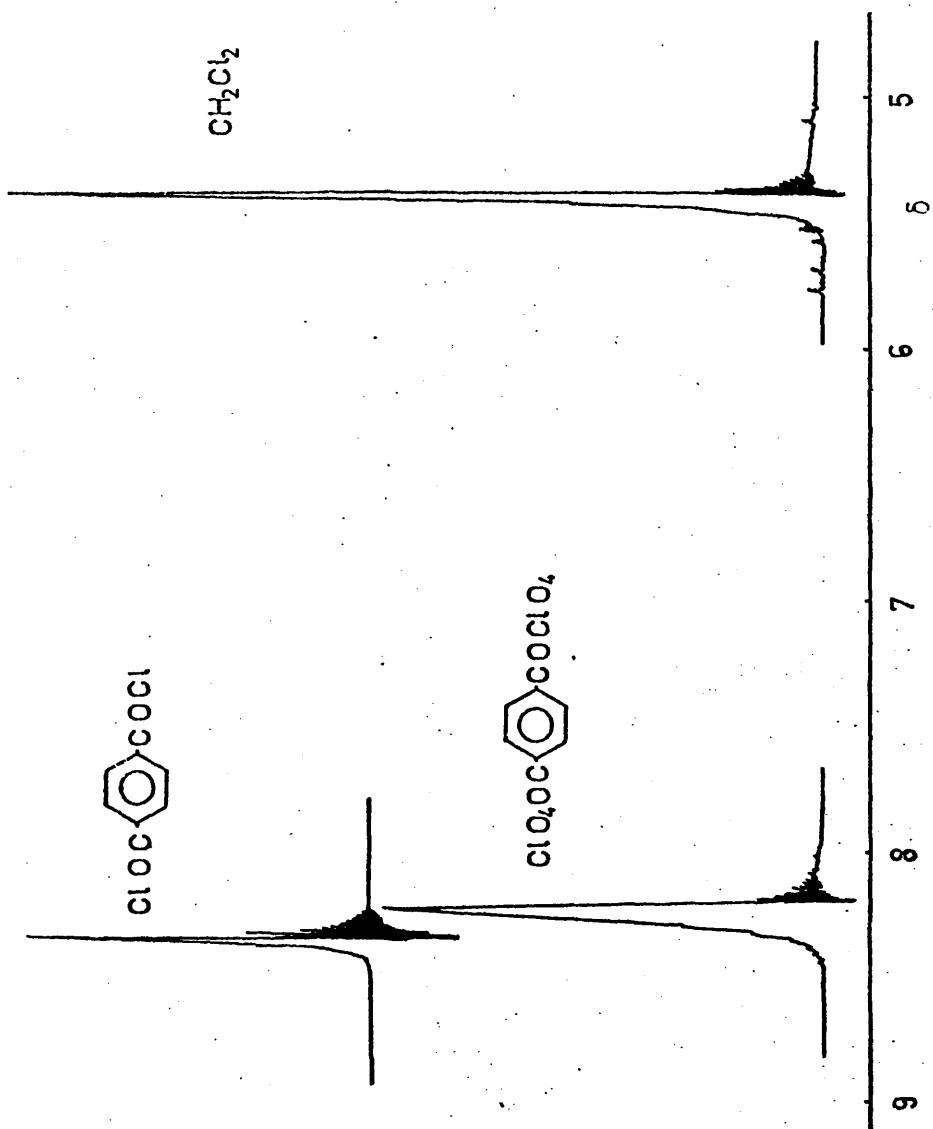


Fig. I-4: Espectro de RMN del perclorato de tereftaloilo y del cloruro de tereftaloilo en cloruro de metileno como disolvente

presión osmótica.

Para la medida de pesos moleculares promedios en número inferiores a 20000, se ha utilizado un osmómetro de presión de vapor - Knauer, utilizando disoluciones de polímero en cloroformo a 37°C y concentraciones entre 3 y 10 gr/l.

Este método se basa en la diferencia de presión de vapor existente entre una disolución y el disolvente puro, lo que implica -- que si se introduce disolvente puro y disolución en un medio saturado de disolvente, condensará disolvente sobre ambos, pero la velocidad de condensación será diferente. Esta variación puede determinarse mediante la resistencia de un termopar que mida la elevación de temperatura de una gota de disolución de polímero al estar situada en una atmósfera de disolvente puro.

La relación existente entre el peso molecular y el método de determinación viene dada por:

$$\bar{M}_n = K \frac{1}{\left( \frac{\Delta R}{c} \right)_{c \rightarrow 0}} \quad (I-9)$$

donde  $\Delta R$  representa la variación de la resistencia del termopar y K es una constante de calibrado del aparato.

La constante de calibrado K se determinó utilizando como muestra patrón bencilo, cloroformo como disolvente, a una temperatura de 37°C y con concentraciones del orden de 2 a 7 gr/l.

La figura I-5 es un ejemplo de la determinación del peso molecular promedio en número de un poli(1,3-dioxolano) por este método.

Los pesos moleculares superiores a 20000 se han medido en un osmómetro de membrana Hewlett Packard 502 a temperatura ambiente, utilizando membranas de celulosa de Schleicher & Schüll del tipo RC 51, previamente acondicionadas. Se han utilizado disoluciones de polímero en THF, cuya concentración osciló entre 5 y 13 gr/l.

Los fundamentos físicos del fenómeno de la ósmosis son sobradamente conocidos: en una disolución frente a un disolvente puro, con una membrana semipermeable intermedia, se crea un equilibrio -

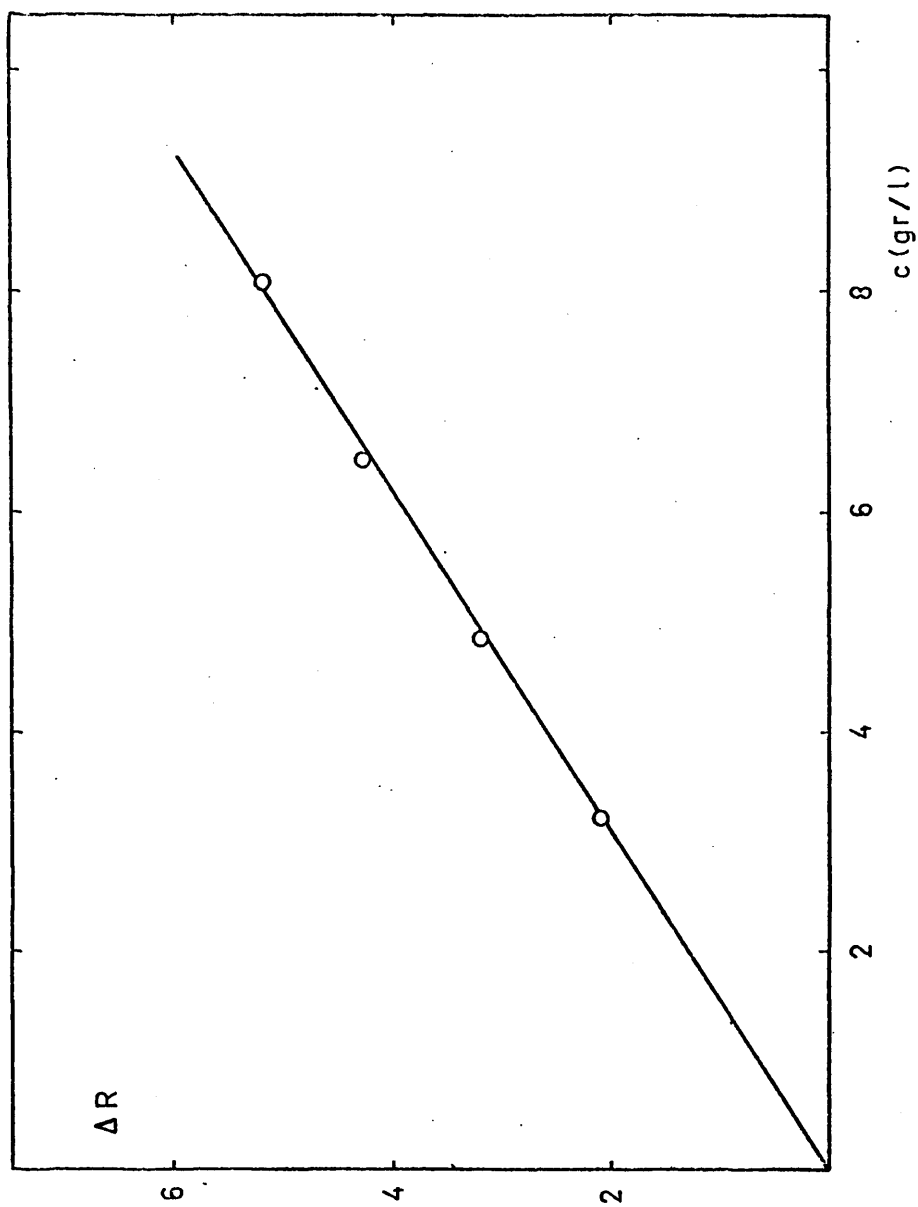


Fig. I-5: Determinación del peso molecular promedio en número de PDOL mediante el método de osmometría de presión de vapor

en el que parte del disolvente tiende a pasar a la disolución y la diferencia existente entre las energías libres de la disolución y del disolvente puro se compensan con una presión: "presión osmótica".

Igualando los potenciales químicos de la disolución y del disolvente, en el equilibrio, se llega a una expresión en la que el primer término se corresponde con la ecuación de Vant' Hoff y los siguientes miden la contribución a la no idealidad (33,34).

El cálculo del peso molecular promedio en número se reduce a medir la presión osmótica a varias concentraciones de polímero y tomar el valor límite cuando la concentración tiende a cero, puesto que:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{\bar{M}_n} \quad (I-10)$$

donde  $c$  es la concentración de polímero expresada en gr/l,  $\pi$  la presión osmótica,  $T$  la temperatura absoluta,  $\bar{M}_n$  el peso molecular promedio en número y  $R$  la constante de los gases que debe corregirse en función de la densidad del disolvente ( $\rho$ ) y de la presión atmosférica, ya que la presión osmótica, medida directamente del aparato, viene expresada en cm. de disolvente.

$$R' = \frac{1033 R}{\rho}$$

1033 es el valor de una atmósfera de presión en cm. de agua.

A título de ejemplo la figura I-6 muestra la medida del peso molecular promedio en número de una muestra de poli(1,3-dioxolano), mediante este método.

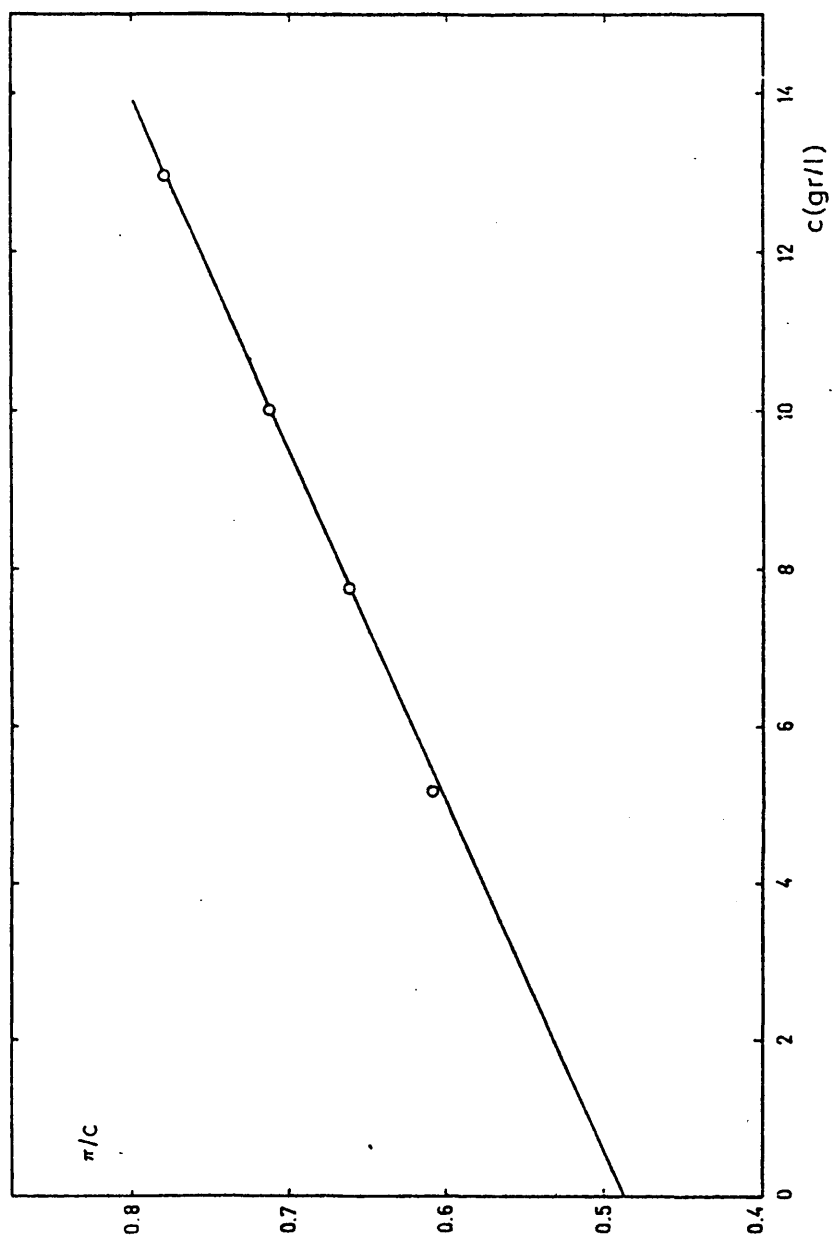


Fig. I-6: Determinación del peso molecular promedio en número de PDOL mediante el método de osmometría de membrana

### I-3.- RESULTADOS Y DISCUSION

Se han analizado las cinéticas y mecanismo de polimerización del 1,3-dioxolano en solución de cloruro de metileno, utilizando - perclorato de acetilo y perclorato de tereftaloilo como catalizadores y a una temperatura de 0°C. Las figuras I-7 y I-8 son ejemplos de la representación de las alturas dilatométricas frente al tiempo para la polimerización de 1,3-dioxolano con diferentes concentraciones de catalizador; en ambas se observa que la polimerización transcurre con periodos de inducción que disminuyen al aumentar la concentración de catalizador y periodos de propagación muy rápidos equivalentes a una autoaceleración del proceso de propagación.

Todas las experiencias se han realizado manteniendo constante la concentración inicial de monómero (3M); aún así, es de notar el aumento en los periodos de inducción en las polimerizaciones de -- 1,3-dioxolano llevadas a cabo con perclorato de tereftaloilo como catalizador, aún cuando las concentraciones de éste fueron de 2 a 10 veces superiores a las empleadas en la polimerización de 1,3--- dioxolano con perclorato de acetilo.

La ecuación cinética correspondiente a la velocidad de desaparición de monómero con el tiempo o velocidad de polimerización, -- viene expresada por:

$$-\frac{d[M]}{dt} = K_i [I] [M] + K_p ([I]_0 - [I]) ([M] - [M]_e) \quad (I-11)$$

en la que [M] e [I] son las concentraciones instantáneas de monómero e iniciador,  $[M]_e$  es la concentración de monómero en equilibrio  $[I]_0$  la concentración inicial de iniciador y  $K_i$  y  $K_p$  son las constantes de velocidad de iniciación y propagación respectivamente.

A pesar de tratarse de un proceso de polimerización con iniciación lenta, el cálculo de la constante de velocidad de propagación puede realizarse suponiendo un estado estacionario de centros

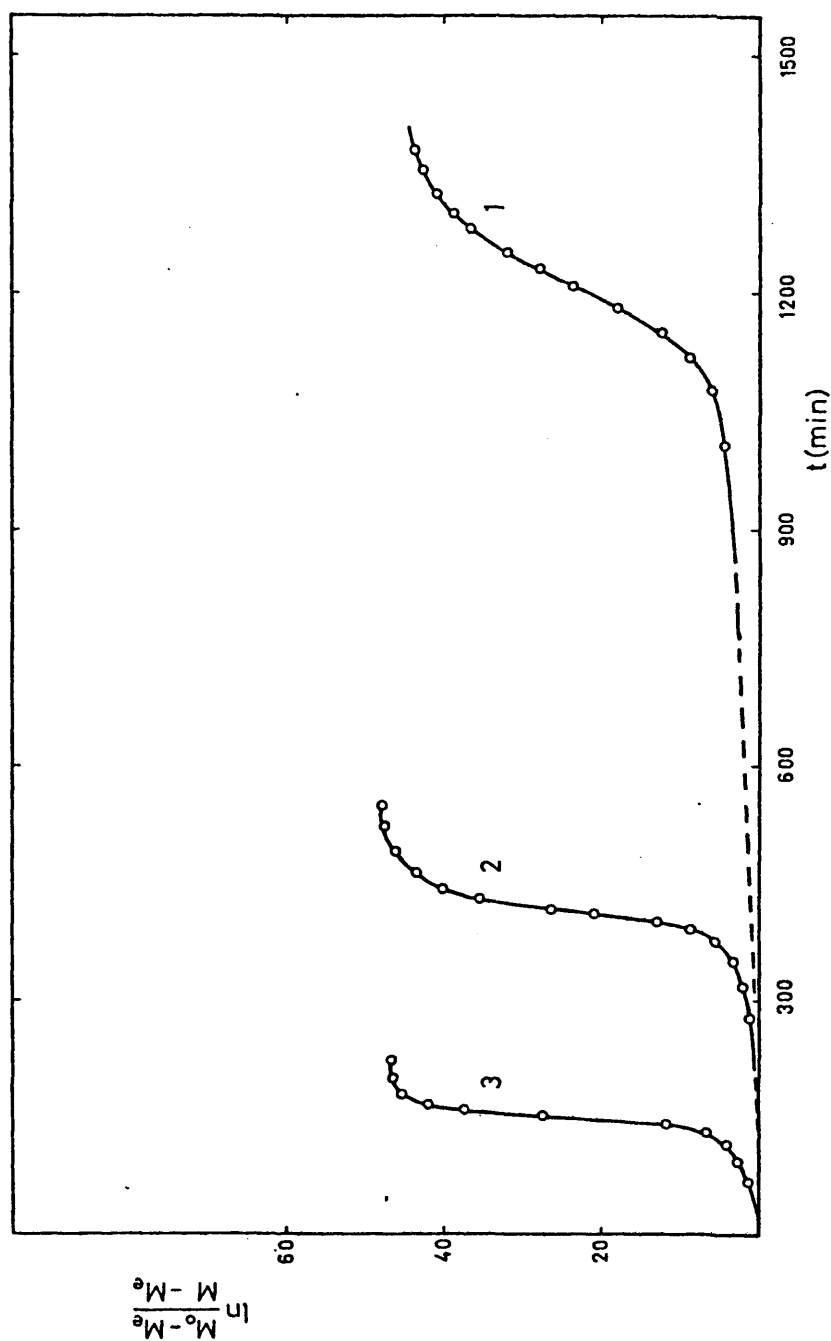


Fig. I-7: Representación de alturas dilatométricas frente al tiempo para la polimerización de DOL con perclorato de acetilo a 0°C;  $[M]_0 = 3M$ . (1):  $[I]_0 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/l}$ ; (2):  $[I]_0 = 14 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/l}$ ; (3):  $[I]_0 = 18,7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/l}$



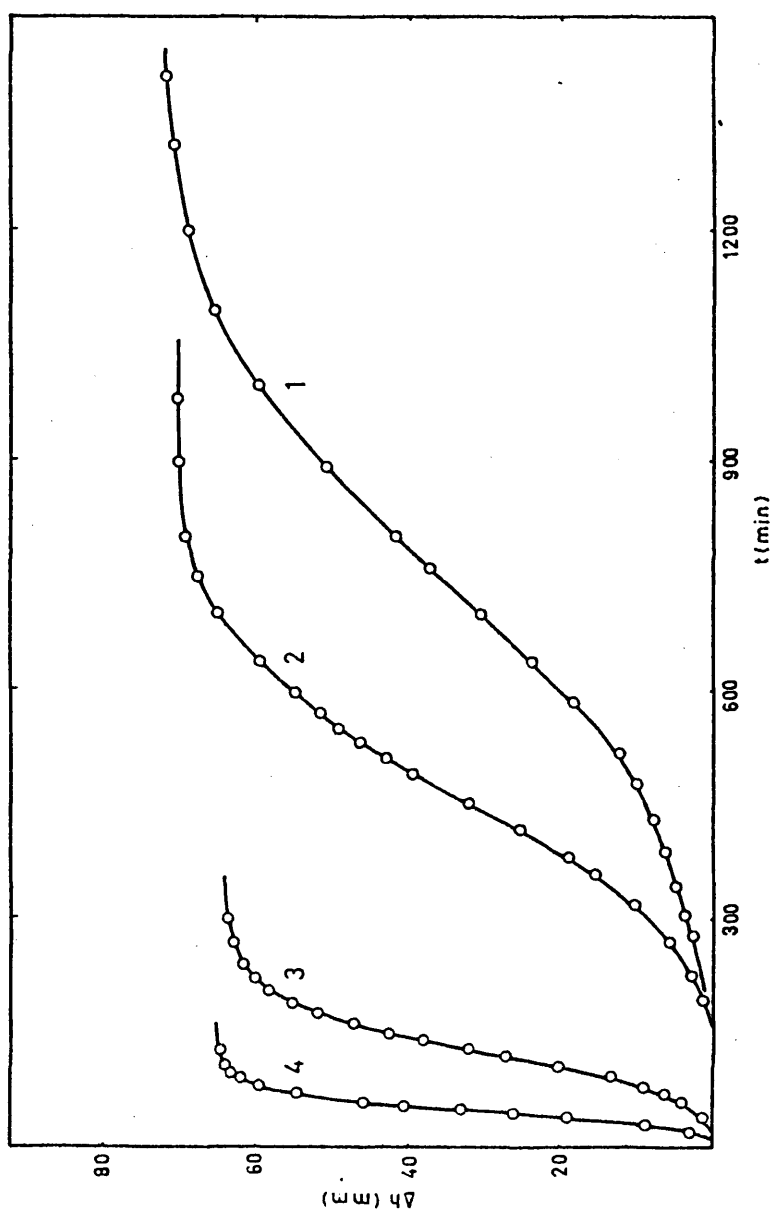


Fig. I-8: Representación de alturas dilatométricas frente al tiempo para la polimerización de DOL con perclorato de tereftaloilo a 0°C;  $[M]_0 = 3M$ . (1):  $[I]_0 = 37,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/l}$ ; (2):  $[I]_0 = 47 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/l}$ ; (3):  $[I]_0 = 160 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/l}$ ; (4):  $[I]_0 = 382 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/l}$

activos para el proceso de autoaceleración (6,8).

Con esta suposición, la ecuación I-11 se reduce a la:

$$-\frac{d[M]}{dt} = K_p [I]_0 ([M] - [M]_e) \quad (I-12)$$

ecuación diferencial fácilmente integrable, resultando:

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} = K_p [I]_0 t \quad (I-13)$$

Teniendo en cuenta que el cambio en volumen específico originado en el proceso de polimerización, es equivalente al incremento de alturas dilatométricas, resulta una relación directa entre las alturas y las concentraciones monoméricas de la forma (30):

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} = - \ln \left( 1 - \frac{\Delta h}{\Delta h_e} \right) \quad (I-14)$$

a partir de la cual, una representación del primer miembro de la ecuación I-13 frente al tiempo, conduciría a líneas rectas en el intervalo correspondiente al proceso de autoaceleración, de las cuales se pueden obtener los valores de las constantes de velocidad de propagación.

Las figuras I-9 y I-10 muestran esta representación para los dos catalizadores estudiados.

Las representaciones cinéticas para el primer iniciador son líneas rectas, durante un amplio intervalo, pudiendo obtenerse la constante de velocidad de propagación por simple medida de sus pendientes, resultando un valor de  $4 \pm 1$  l/mol seg., a 0°C.

Por el contrario, en el caso del perclorato de tereftaloilo, no se obtienen líneas rectas adecuadas, expresando así que la velocidad de iniciación es muchísimo más lenta, no alcanzándose el estado estacionario de centros activos ni siquiera en las etapas finales de la reacción.

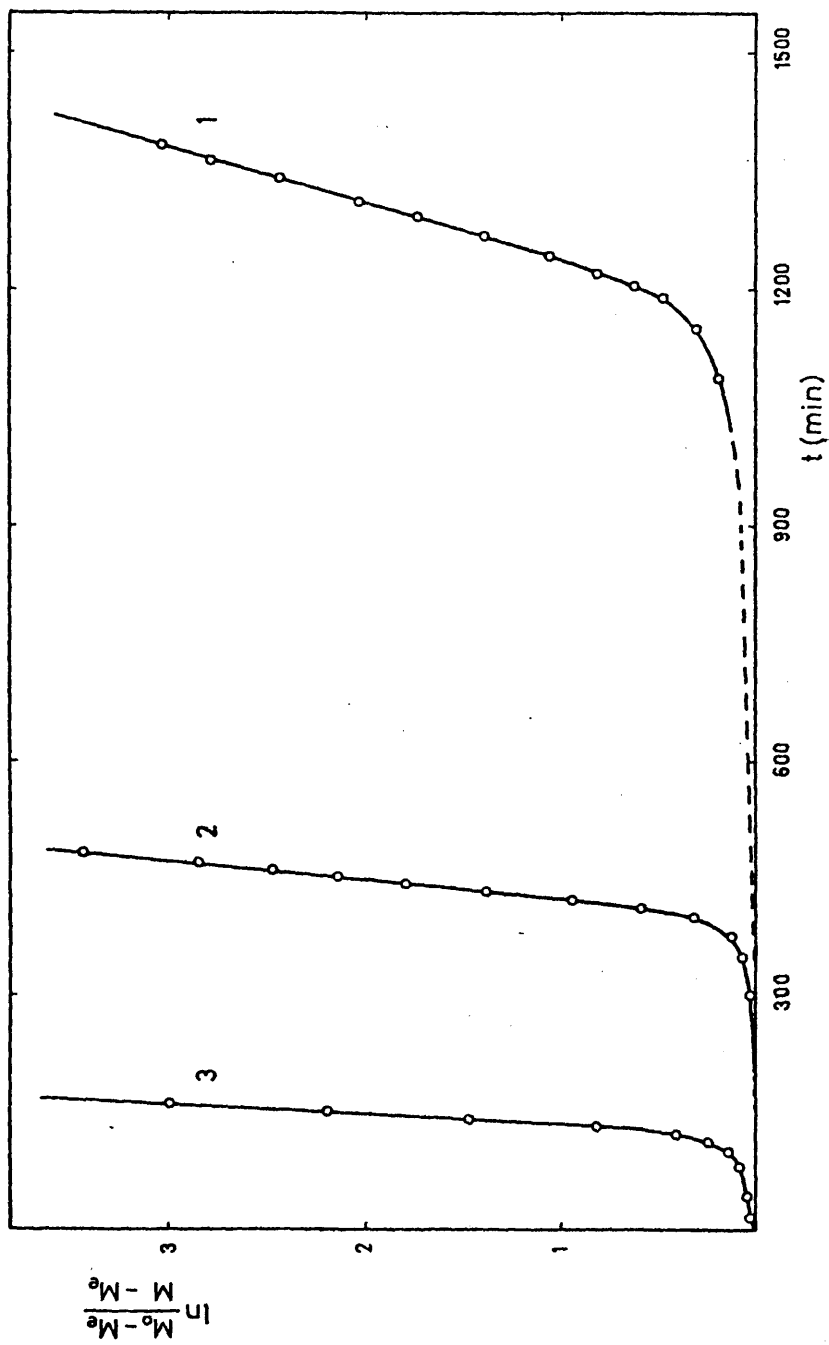


Fig. I-9: Curvas cinéticas para la polimerización de DOL con perclorato de acetilo correspondientes a los datos diluométricos de la figura I-7

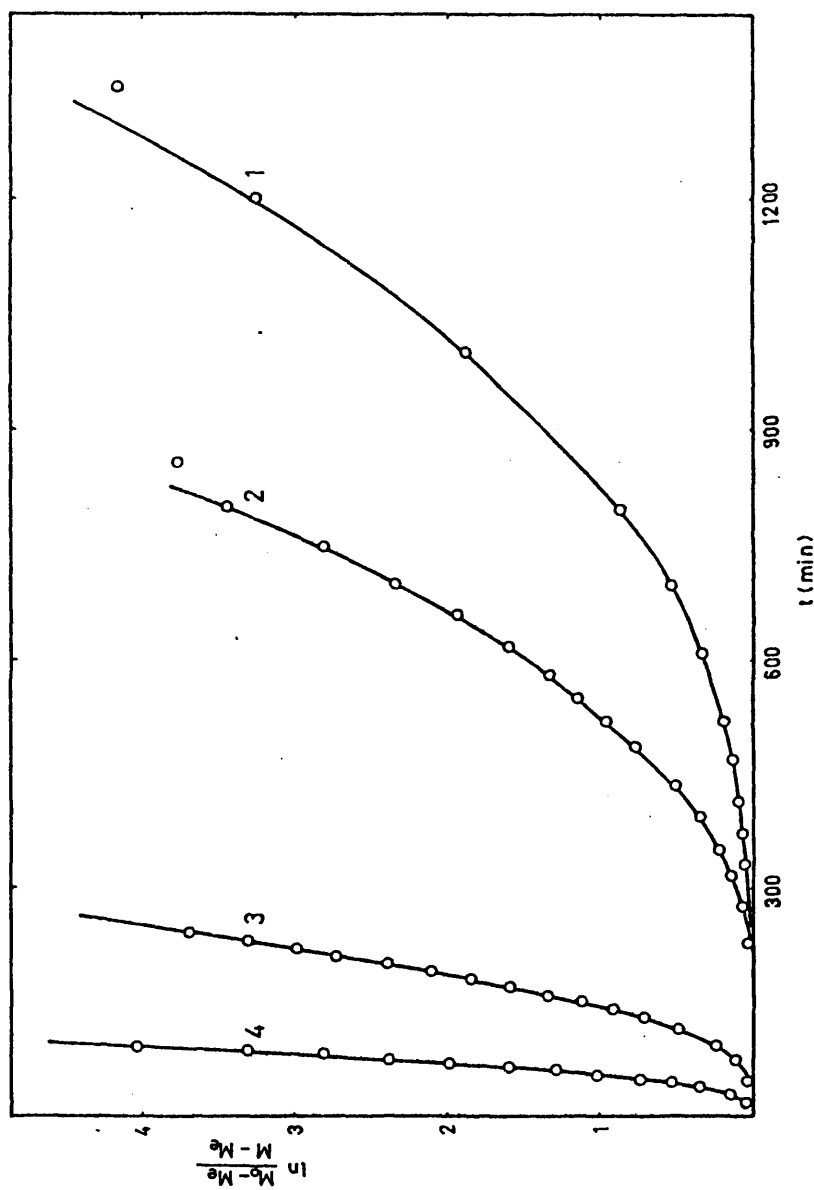


Fig. I-10: Curvas cinéticas para la polimerización de DOL con perclorato de tereftaloilo correspondientes a los datos dilatométricos de la figura I-8

Por otra parte, se han intentado calcular las constantes de iniciación de acuerdo con la solución del esquema propuesto por Beste y col. (35) para polimerizaciones con iniciación lenta y posterior propagación rápida:

$$\ln \left( \frac{-d \ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e}}{dt} \frac{1}{K_p [I]_0} + 1 \right) = - K_i \int_0^t [M] dt \quad (I-15)$$

Los valores de  $K_p$  se han calculado a partir de las líneas rectas de las curvas cinéticas de las figuras I-9 y I-10, los integrales se calcularon por un procedimiento gráfico de medida de las áreas correspondientes a las curvas cinéticas  $[M]$  frente a  $t$  y los valores de  $d \ln ([M]_0 - [M]_e) / ([M] - [M]_e) / dt$  se obtuvieron por medida de las pendientes de las tangentes a las curvas experimentales.

En todos los casos estas representaciones fueron no lineales, lo cual indica un incremento en la velocidad de iniciación con el aumento de conversión a lo largo de la polimerización. Así pues, no se puede dar un valor para la constante de velocidad de iniciación.

Las constantes de velocidad de propagación obtenidas son inferiores a las encontradas en otros sistemas (3,4,6). Este hecho debe explicarse en función del proceso de iniciación y de la naturaleza intrínseca de los catalizadores empleados, es decir, en función del carácter covalente impartido por el anión perclorato a las especies en crecimiento.

En polimerizaciones iónicas, dependiendo del contraíón, pueden coexistir especies iónicas en equilibrio con especies covalentes. Este es el caso de contraíones tales como percloratos, sulfatos y sulfonatos (13,14,17,18).

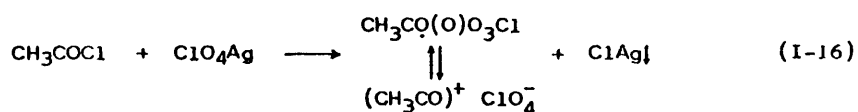
Nuestros estudios indican que las curvas cinéticas obtenidas son similares a las encontradas usando catalizadores que no pueden formar especies covalentes (5,6,8); ahora bien, los valores obtenidos para la constante de velocidad de propagación en la polimeriza

ción de 1,3-dioxolano con perclorato de acetilo como catalizador, son inferiores a los reportados en los mismos. En solución de cloruro de metileno, el proceso de iniciación es lento y la propagación se realiza a través de macroesteres y macroiones, aunque creemos que los macroesteres son especies de mayor estabilidad en el medio de reacción y es probable que la polimerización se realice, de preferencia, a través de éstas especies debido a la relativamente baja polaridad del medio de reacción.

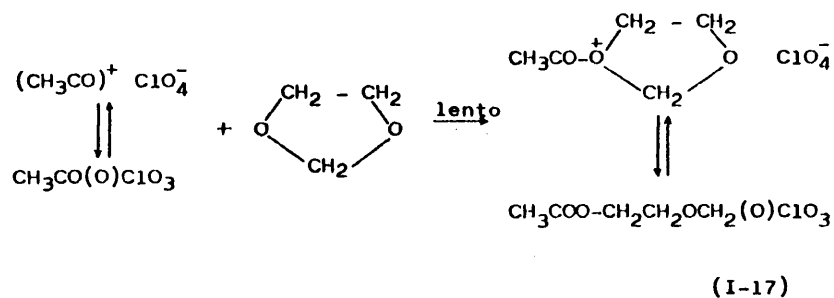
Otros investigadores han mostrado también la propagación a través de macroesteres utilizando catalizadores tales como ácido trifluorometano sulfónico (13), fluorsulfonato de metilo (26) y ester derivados de superácidos (17,18).

El mecanismo de polimerización que se postula es el siguiente:

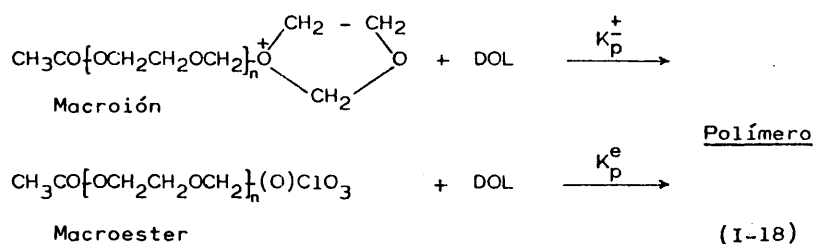
a) Formación del catalizador



b) Iniciación



## c) Propagación



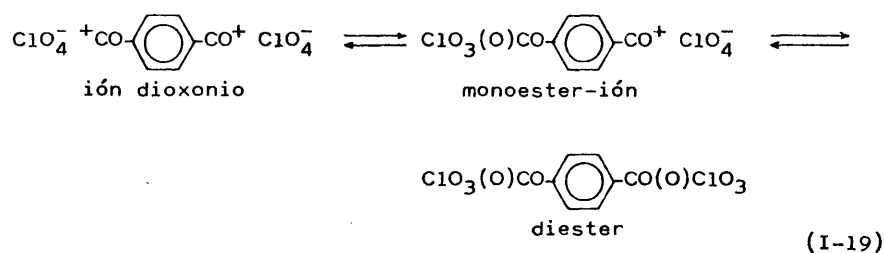
Según este mecanismo, la constante de velocidad de propagación calculada a partir de datos experimentales ( $K_p = 4 \pm 1$  l/mol. seg), según la figura I-9, ha de ser una constante de velocidad de propagación aparente puesto que incluye la propagación a través de macroésteres y macroiones. Por otra parte, su cálculo se ha realizado suponiendo que se alcanza el estado estacionario en el proceso de autoaceleración; ahora bien, no se han podido realizar medidas cuantitativas de los centros activos en crecimiento a lo largo del proceso de polimerización, por lo cual la suposición anterior puede no ser cierta. Sin embargo, otros investigadores (8) han demostrado, utilizando hexafluorantimoniato de benzoilo como catalizador, que terminando la polimerización antes de llegar al equilibrio, es decir durante el estado estacionario, todo el iniciador, con error del 15%, es incorporado al polímero como grupos finales.

El mayor o menor porcentaje de formación de especies iónicas o covalentes depende, como se demostrará en el siguiente capítulo, de la constante dieléctrica del medio de reacción.

Por otra parte, la utilización de iniciadores que presentan dos o más grupos activos, ha sido estudiada en la polimerización de THF por varios investigadores (12,36,37) pero, hasta el momento, no se tienen evidencias de la utilización de este tipo de catalizadores con 1,3-dioxolano.

De la formación del perclorato de tereftaloilo, resulta un equilibrio entre especies iónicas y covalentes de forma análoga al

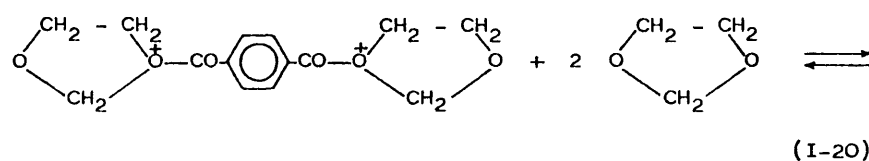
del perclorato de acetilo:



Los enormes peri3dos de inducci3n, obtenidos en este caso, indican que la velocidad de iniciaci3n es muy baja y que el estado estacionario no se alcanza ni a3n en las etapas finales de la reacci3n. Al no alcanzarse el estado estacionario de centros activos - en ning3n momento de la reacci3n, no se pueden obtener constantes de velocidad de propagaci3n adecuadas.

Por otra parte, de las curvas cin3ticas experimentales, correspondientes a las figuras I-8 y I-10, se deduce que la velocidad de iniciaci3n con este catalizador, es m3s lenta que con perclorato de acetilo.

Ahora bien, con perclorato de tereftaloilo como catalizador, el ataque nucle3filo de dos mol3culas monom3ricas a los ox3genos positivos del cati3n dioxonio, puede estar impedido debido a la presencia del grupo arom3tico:



Por otra parte, la propagaci3n ser3 de forma similar a la indicada para el perclorato de acetilo.



Podemos señalar, como conclusión final, que las cinéticas de polimerización del 1,3-dioxolano con los dos iniciadores estudiados transcurren por un mecanismo similar, aún cuando la velocidad de iniciación sea menor para el perclorato de tereftaloilo.

CAPITULO II

COMPARACION DE LA CINETICA DE POLIMERIZACION  
DEL 1,3-DIOXOLANO CON LA CINETICA DE  
POLIMERIZACION DEL TETRAHIDROFURANO CON LOS  
MISMOS CATALIZADORES

## CAPITULO II

### COMPARACION DE LA CINETICA DE POLIMERIZACION DEL 1,3-DIOXOLANO CON LA CINETICA DE POLIMERIZACION DEL TETRAHIDROFURANO CON LOS MISMOS CATALIZADORES

#### II-1.- INTRODUCCION

Debido a que los resultados obtenidos experimentalmente en la polimerización del 1,3-dioxolano con perclorato de acetilo y -- perclorato de tereftaloilo como catalizadores, son diferentes a -- los esperados en la polimerización de otros anillos cíclicos de -- cinco átomos, especialmente el tetrahidrofurano (THF), se ha consi-- derado de interés estudiar la cinética de polimerización del tetra-- hidrofurano con estos dos catalizadores, en condiciones experimen-- tales semejantes, y comparar los resultados obtenidos en ambos con objeto de obtener un mayor conocimiento del mecanismo y cinética -- de la polimerización del 1,3-dioxolano.

La polimerización catiónica del THF ha sido estudiada por nu-- merosos autores en los últimos años (38,39). El proceso de polime-- rización tiene lugar por la formación de iones oxonio (proceso de iniciación) y la propagación ocurre como resultado del ataque nu-- cleofílico por el oxígeno del monómero al átomo de carbono en posi-- ción alfa al oxígeno positivo. Simultáneamente tiene lugar una --- reacción de despropagación y el equilibrio resultante da como re-- sultado que una cierta cantidad de monómero quede sin polimerizar a una temperatura dada. La concentración de monómero en equilibrio incrementa con la temperatura y el equilibrio propagación-despropa-- gación (velocidad de propagación = 0) es alcanzado a una temperatu-- ra dada (temperatura techo). La concentración de monómero en equi-- librio es independiente del sistema de iniciación (38), pero la in-- fluencia de los disolventes sobre la concentración de monómero en equilibrio y sobre la constante de velocidad de propagación, es --

muy importante (40-42).

Se han estudiado las cinéticas de polimerización catiónica -- del tetrahidrofurano utilizando diversos sistemas catalíticos (38-42) y generalmente se ha dedicado especial atención a los diferentes mecanismos de iniciación y propagación que resultan del sistema catalítico empleado. Dreyfuss y Dreyfuss (38) han revisado la polimerización catiónica del THF con catalizadores que proporcionan un grupo activo por cadena, y en estas condiciones, ha sido -- mostrado que la terminación no tiene lugar si el contraión es estable con respecto al ión oxonio. Aniones estables son  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , --  $\text{ClO}_4^-$  (36,39,42).

La primera parte de este capítulo engloba el análisis del mecanismo de polimerización del THF con perclorato de acetilo como -- iniciador y los resultados son comparados con los reportados previamente con el sistema catalítico ácido perclórico-anhidrido acético (43). Al mismo tiempo se ha analizado la influencia del contraión sobre la velocidad de propagación.

En una segunda parte se analizan las cinéticas y mecanismo de la polimerización de THF con perclorato de tereftaloilo como iniciador. Esta polimerización produce polímeros dicatiómicamente activos. Este tipo de polimerización ha sido estudiada por Yamashita y col., los cuales han preparado polímeros dicatiónicos de THF con perclorato de 2,2'-octametilén - bis - 1,3-dioxolenium (36), por -- Smith y Hubin (12) que usaron ésteres y anhídridos de ácidos fuertes, y por Franta y col. (37) que han utilizado iniciadores mono-, di y trifuncionales obtenidos de la reacción de cloruros de acilo con hexafluorantimoniato de plata ( $\text{AgSbF}_6$ ).

También se ha analizado la influencia del disolvente y del -- sustituyente en los acilpercloratos sobre las velocidades de iniciación y propagación y por último se hace un estudio comparativo de las cinéticas de polimerización de THF y DOL con estos dos catalizadores.

## II-2.- PARTE EXPERIMENTAL

La polimerización del THF ha sido analizada en condiciones experimentales análogas a las de la polimerización del 1,3-dioxolano, desarrolladas en el capítulo anterior. Se ha seguido la polimerización mediante las mismas técnicas dilatométricas.

### II-2a.- PURIFICACION DE PRODUCTOS

El THF se mantuvo a reflujo durante cuatro horas con hidróxido sódico, el objeto de este tratamiento es la eliminación de -- los peróxidos que suelen acompañar al THF comercial. Seguidamente, por destilación fraccionada, se recogió la fracción de punto de -- ebullición 62,5°C y posteriormente se destiló a vacío sobre sucesivos espejos de sodio. No obstante y como criterio de pureza, se -- utilizó el color verde oscuro formado por un complejo naftaleno-sodio.

El ciclohexano se purificó por destilación fraccionada y posterior destilación a vacío sobre espejos de sodio.

Cloruro de metileno, cloruro de acetilo, cloruro de tereftaloilo y perclorato de plata, se purificaron de forma idéntica que en la polimerización del 1,3-dioxolano.

### II-2b.- PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION

#### a) Con perclorato de acetilo

El perclorato de acetilo fue preparado por reacción entre perclorato de plata y cloruro de acetilo en cloruro de metileno. Todas las operaciones fueron realizadas a vacío y la técnica experimental fue análoga a la desarrollada en la polimerización del 1,3-dioxolano.

Las polimerizaciones fueron seguidas por técnicas dilatométricas convencionales a 0, 5 y 10°C en un baño termostatzado con control de temperatura de  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Los polímeros resultantes fueron terminados con una solución acuosa de carbonato sódico, extraídos

con benceno, y posteriormente liofilizados.

La caracterización de estos polímeros se realizó por espectroscopía de IR y de RMN y los pesos moleculares promedios en número se midieron en un osmómetro de presión de vapor Knauer en cloroformo y a 37°C.

b) Con perclorato de tereftaloilo

El perclorato de tereftaloilo fue preparado por reacción entre perclorato de plata y cloruro de tereftaloilo en cloruro de metileno, de forma análoga a la desarrollada en la polimerización del DOL.

Las cinéticas de polimerización fueron seguidas por dilatometría a una temperatura de  $0 \pm 0,05^\circ\text{C}$ . Las experiencias se realizaron en disolución, utilizando como disolventes, cloruro de metileno y ciclohexano. La concentración inicial de monómero fue 5,4 moles/l.

Los polímeros resultantes se terminaron y purificaron como en el caso anterior.

Los pesos moleculares promedios en número fueron determinados, igualmente, en un osmómetro de presión de vapor Knauer, utilizando cloroformo como disolvente. La determinación cualitativa de los grupos carbonilo en el polímero se realizó por espectroscopía IR. El espectro de RMN obtenido en un modelo Perkin Elmer R-12 a 60 MHz con cloroformo deuterado como disolvente, muestra la resonancia de los protones del grupo fenilo perteneciente al catalizador, fig. II-1, para un PTHF de  $\bar{M}_n$ : 7500.

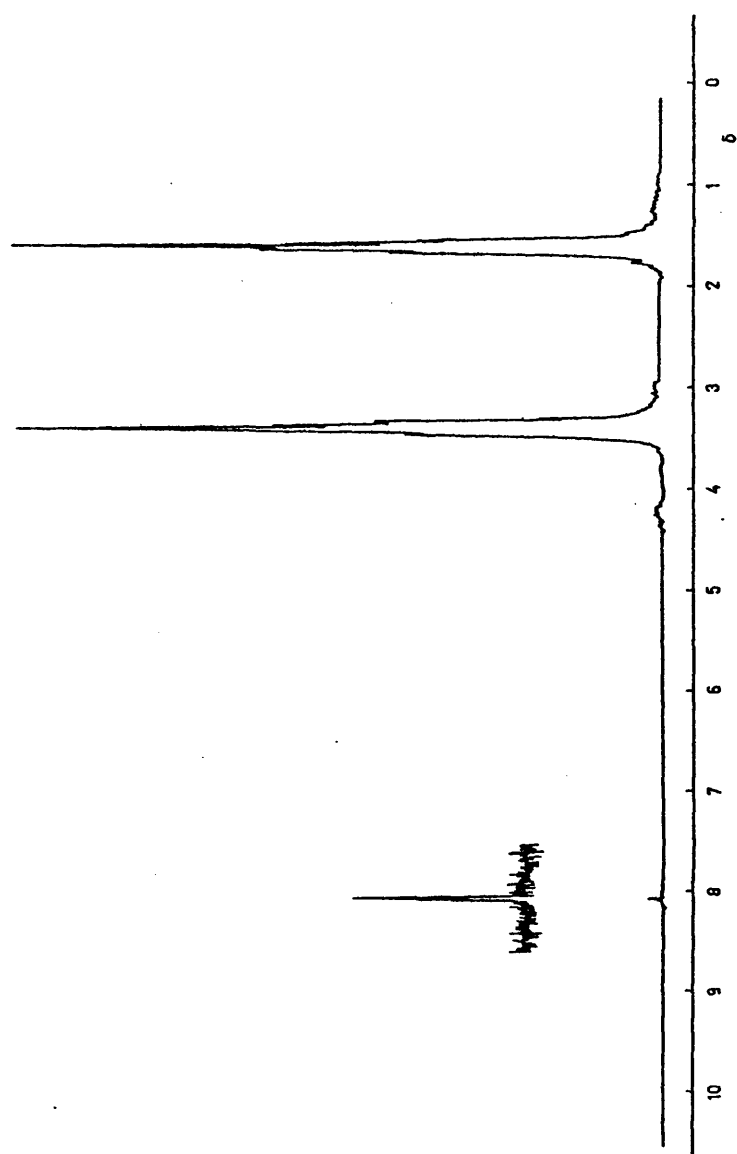


Fig. II-1: Espectro de RMN de PTHF ( $\bar{M}_n$ : 7500) iniciado con perclorato de tereftaloilo

II-3.- RESULTADOS Y DISCUSION

La ecuación cinética que describe la polimerización del THF, puede expresarse de la forma siguiente:

$$-\frac{d[M]}{dt} = K_i [I][M] + K_p ([I]_0 - [I])([M] - [M]_e) \quad (II-1)$$

donde  $[I]$  y  $[M]$  son las concentraciones instantáneas de iniciador y monómero, respectivamente,  $[M]_e$  es la concentración de monómero en equilibrio y  $K_i$  y  $K_p$  son las constantes de velocidad de iniciación y propagación.

Considerando una iniciación rápida,  $[I]$  tendrá un valor muy pequeño, con lo cual, la velocidad de polimerización es proporcional a  $[I]_0$  y la ecuación II-1 puede aproximarse a la:

$$-\frac{d[M]}{dt} = K_p [I]_0 ([M] - [M]_e) \quad (II-2)$$

que por integración, conduce:

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} = K_p [I]_0 t \quad (II-3)$$

El uso de la ecuación II-3 requiere procesos de iniciación -- instantánea en los que se llegue a concentraciones estacionarias -- de centros activos.

Los procesos de polimerización del THF se han seguido mediante el uso de técnicas dilatométricas, por lo cual, no es preciso -- conocer las concentraciones de monómero en equilibrio a diversas -- temperaturas, debido a que  $[M]_0 - [M]_e$  y  $[M] - [M]_e$  son equivalentes a  $h_0 - h_e$  y  $h_t - h_e$ , donde  $h_0$ ,  $h_t$  y  $h_e$  son las alturas leídas en el -- dilatómetro al tiempo cero,  $t$  y en el equilibrio. Con este procedi-  
miento se evitan los errores que pueden introducirse en el cálculo de  $[M]_e$ .

En la figura II-2 se ha representado la ecuación II-3 para la



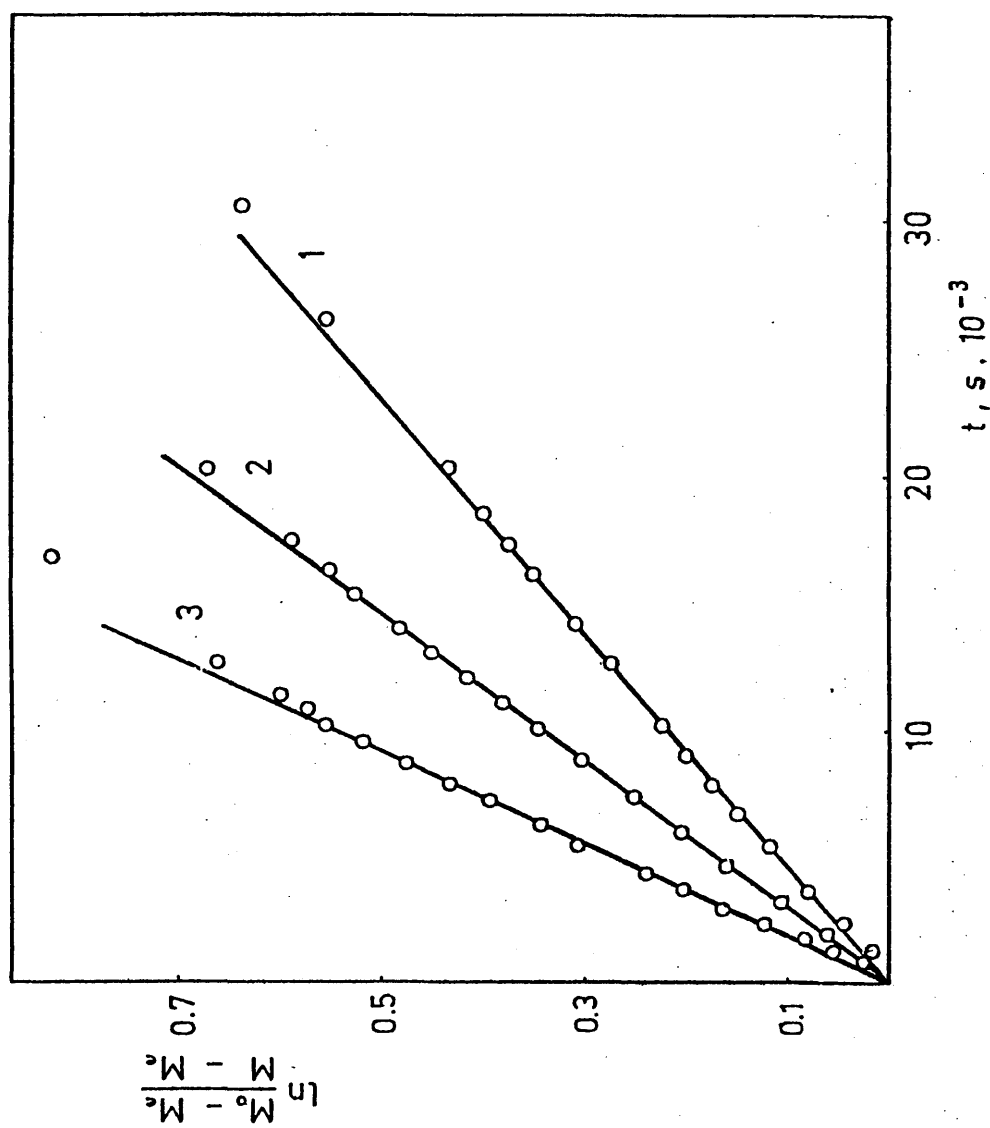
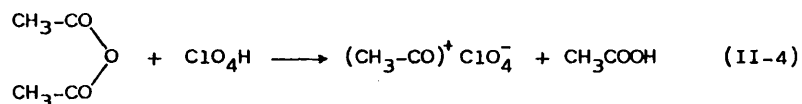


Fig. II-2: Curvas cinéticas para la polimerización de THF con peróxido de acetilo a di-

polimerización del THF a varias temperaturas; en ella se nota la ausencia de periodos de inducción como corresponde a una iniciación rápida. La ecuación II-3 es, por tanto, válida para el cálculo de la constante de velocidad de propagación.

En la tabla II-1 se dan valores de las constantes de propagación con los sistemas perclorato de acetilo y ácido perclórico-anhidrido acético a diversas temperaturas. Los valores de las constantes de propagación obtenidas con perclorato de acetilo como iniciador están de acuerdo con los obtenidas cuando es utilizado el iniciador ácido perclórico-anhidrido acético (43). En este trabajo se llegó a la conclusión de que la velocidad de polimerización es independiente del agente de transferencia (ácido acético) formado en el estado previo a la formación del verdadero iniciador:



Las curvas de polimerización (% de conversión frente a tiempo) en este caso, son similares a las representadas en la figura II-2. Este hecho demuestra que la reacción de transferencia no modifica la velocidad del proceso influyendo únicamente en el peso molecular de los polímeros obtenidos, como se postuló en dicho trabajo (43). Por otra parte, el valor de la energía de activación, calculada a partir de la pendiente de la recta de la figura II-3, según la ecuación de Arrhenius,  $K_p = A \exp(-E_a/RT)$ , resultó ser de 13 Kcal/mol (54,4 KJ/mol), concordando adecuadamente con el obtenido con el sistema ácido perclórico-anhidrido acético (12 Kcal/mol) (43) y con los valores indicados por varios investigadores usando diferentes sistemas de iniciación (44-46).

En la tabla II-2 se han agrupado los valores de  $[M]_e$  para diversas temperaturas y concentraciones iniciales de monómero en cloruro de metileno, obtenidas a partir del cambio de volumen específico de monómero (1,1002 cm<sup>3</sup>/gr) y polímero (0,9951 cm<sup>3</sup>/gr), una -

TABLA II-1

(Resultados cinéticos en la polimerización del THF)

T(°C)	$\bar{K}_p \cdot 10^4$ (a) (1/mol.s)	$\bar{K}_p \cdot 10^4$ (b) (1/mol.s)
-5	---	4,2
0	6,7	7,2
5	10,6	8,9
10	16,7	13,3

(a): Sistema THF/perclorato de acetilo

$[I]_0 = 3,3 \cdot 10^{-2}$  M;  $[M]_0 = 5$  M;  $\epsilon = 8,3$  (constante dieléctrica de la mezcla inicial monómero-disolvente)

(b): Sistema THF/ácido perclórico-anhidrido acético

(43).  $[I]_0 = 9,6 \cdot 10^{-2}$  M;  $[M]_0 = 10$  M;  $\epsilon = 9,7$  (constante dieléctrica de la mezcla inicial monómero-disolvente)

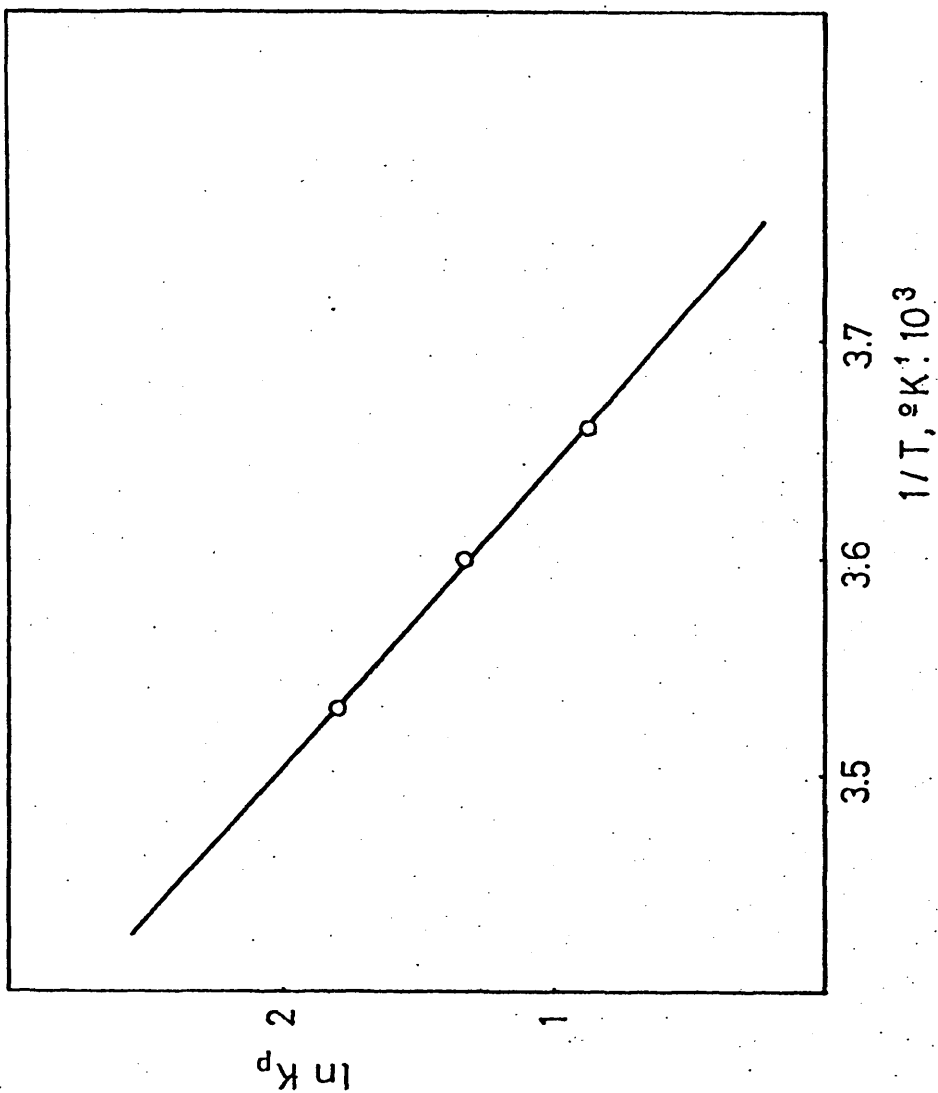


Fig. II-3: Representación de Arrhenius para la polimerización de THF con perclorato de acetilo

vez alcanzado el equilibrio.

TABLA II-2

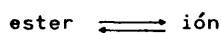
<u>T (°C)</u>	<u>[M]<sub>0</sub> (moles/l)</u>	<u>[M]<sub>e</sub> (moles/l)</u>
0	5,4	2,9
0	4,6	3,3
5	5,4	3,5
10	5,0	4,1

Como se ha demostrado (47), los valores de  $[M]_e$  varían, para un mismo disolvente, con la temperatura y con la concentración inicial de monómero.

No obstante, el comportamiento de este catalizador es diferente al observado con el sistema cloruro de acetilo-pentacloruro de antimonio en el cual ha sido detectado un periodo de inducción. -- Lyudvig y col. (48) suponen que la velocidad de reacción del ión - dialquilacil-oxonio con THF es menor que la velocidad de propagación. Estos autores sugieren que la conjugación del ión oxonio con los grupos carbonilo podría ser el origen de estas diferencias en velocidades. Por otra parte, Franta y col. (37) han encontrado que el proceso de iniciación es muy rápido con sales iónicas formadas por reacción de haluros de acilo con  $SbF_6Ag$ . Estos resultados inducen a pensar que el periodo de inducción observado con el sistema  $SbCl_5-CH_3COCl$ , puede ser debido a una lenta reacción entre el  $SbCl_5$  y el cloruro de acetilo.

Las curvas obtenidas con perclorato de acetilo como iniciador, fig. II-2, no muestran periodo de inducción, a pesar de que el contraíón utilizado puede dar especies covalentes, como se ha mencionado anteriormente, ello indica que la velocidad de iniciación es similar a la obtenida en la polimerización de THF con sales iónicas (37,42-46,48).

Por otra parte, las constantes de velocidad de propagación -- son más bajas que las obtenidas con otros sistemas (36,47,49-53). La explicación de este hecho no puede estar relacionada con el proceso de iniciación, puesto que, como se ha dicho anteriormente, la iniciación con perclorato de acetilo es rápida. Las velocidades de polimerización son más bajas que las que se obtienen cuando se --- usan sales de oxonio, esto es debido a la naturaleza intrínseca -- del catalizador, es decir, al caracter iónico-covalente impartido por el anión perclorato. Baum y Beard (29) han demostrado por RMN que este sistema es covalente en un medio de baja constante dielec trica, aunque siempre existe un equilibrio:



En polimerizaciones iónicas, dependiendo del contraión, pue-- den coexistir especies iónicas en equilibrio con especies covalen-- tes. Este es el caso de contraiones tales como percloratos, sulfa-- tos y sulfonatos. En la polimerización del THF, diferentes autores (13,14,17,18) han demostrado la influencia del macroester y del ma croión sobre las constantes de velocidad de propagación. Saegusa y col. y Penczek y col. (13,14,17,18) han calculado la constante de velocidad de iniciación por RMN así como la constante de propaga-- ción del macroester. Se ha dado un valor de la constante de inicia ción aproximadamente  $10^2$  veces menor que la constante de propaga-- ción del par iónico. Este hecho daría lugar a curvas cinéticas au-- toaceleradas.

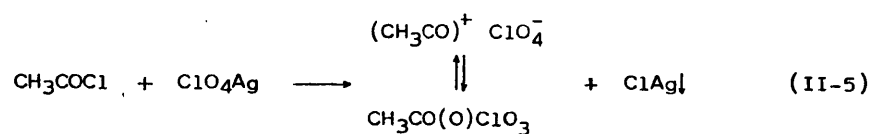
Por el contrario, los resultados cinéticos obtenidos en este trabajo, son similares a los encontrados cuando se han usado siste mas catalíticos que no pueden dar lugar a la formación de macroes-- teres y en los que la velocidad de iniciación es muy rápida.

Por otra parte, la reacción de THF con perclorato de acetilo a 0°C en tetracloruro de carbono es muy rápida dando lugar a la -- formación de percloratobutilacetato (29). Esto indica que la ini-- ciación es muy rápida incluso en disolventes de baja constante die

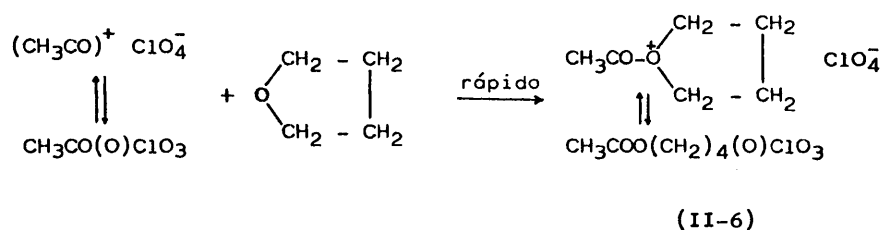
léctrica.

El mecanismo de polimerización puede esquematizarse de la forma siguiente:

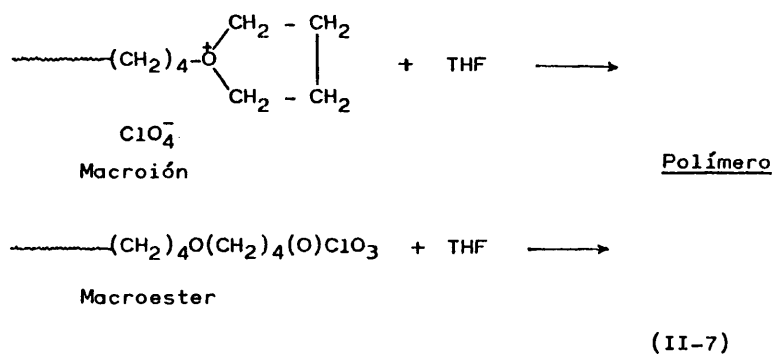
a) Formación del catalizador



b) Iniciación



c) Propagación



Según este mecanismo, la constante de velocidad de propagación aparente ha de ser expresada por las dos especies que propaga-

gan, macroesteres y macroiones (54):

$$\bar{K}_p = \alpha K_p + (1 - \alpha) K_p^{\pm} \quad (\text{II-8})$$

donde  $\alpha$  es la fracción de macroesteres en el equilibrio. Se supone que esta fracción es constante durante todo el proceso de polimerización y  $K_p$  y  $K_p^{\pm}$  son las constantes de propagación del macroester y del par macroiónico respectivamente.

El valor de  $\alpha$  puede obtenerse a partir de medidas de RMN, pero en una primera aproximación, se puede considerar que la contribución de los macroesteres en la etapa de propagación es mucho menor que la contribución de macroiones y

$$\bar{K}_p \approx (1 - \alpha) K_p^{\pm} \quad (\text{II-9})$$

Tomando para  $K_p^{\pm}$  un valor de  $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  l/mol seg. (47,49, 52,53) y para  $\bar{K}_p$  los valores señalados en la tabla II-1, resulta un valor para  $\alpha$  de 0,85. Esto indica que la fracción de macroesteres es mayor que la fracción de macroiones.

Es evidente, por otra parte, que la constante de iniciación no puede ser aproximada a la de propagación del macroester, lo cual coincide con los datos reportados por Saegusa y Kobayashi (17) los cuales han obtenido diferentes valores para las velocidades de iniciación y propagación de los macroesteres en la polimerización del THF y del oxepano.

La constante dieléctrica del medio influye en el equilibrio macroester  $\rightleftharpoons$  macroión, siendo este equilibrio el factor controlante en la velocidad de polimerización, como se verá más adelante.

En lo que respecta a la cinética y mecanismo de polimerización del THF con perclorato de tereftaloilo, las ecuaciones II-1 a II-3, desarrolladas anteriormente, son igualmente válidas, puesto que las curvas experimentales no presentan periodos de inducción y la iniciación tiene lugar rápidamente.

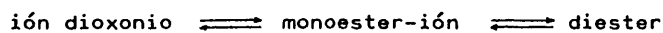
Los resultados experimentales, de acuerdo con la ecuación II-



3, están representados en la figura II-4, con cloruro de metileno como disolvente y a tres concentraciones de iniciador. En la figura II-5 se muestra el efecto del disolvente sobre la cinética de polimerización. Todas estas experiencias se han realizado a la misma temperatura:  $0 \pm 0,05^\circ\text{C}$ .

La propagación en ambos disolventes tiene lugar según una --- reacción de primer orden con relación al monómero, y la obtención de líneas rectas en las curvas cinéticas, desde el comienzo de la polimerización, da como consecuencia que la velocidad de inicia--- ción sea relativamente rápida, tanto en el disolvente de media como en el de baja constante dieléctrica.

A partir de las representaciones de las figuras II-4 y II-5, se han obtenido las constantes de velocidad de propagación, los re resultados se engloban en la tabla II-3. Las diferencias en las velo cidades de polimerización, debidas a la distinta constante dieléctrica de los disolventes utilizados, indican, que estas constantes de velocidad de propagación deben ser tomadas como un valor promedio, ya que en este mecanismo, toman parte especies iónicas y cova lentes con diferentes velocidades de propagación. La relación en--- tre ambas especies depende de la polaridad del disolvente, y el -- equilibrio entre estas especies puede ser expresado por (28):



Los resultados obtenidos muestran una rápida velocidad de ini ciación y una velocidad de propagación, la cual cambia con la pol aridad del disolvente, que tiende a ser mayor en disolventes más po lares. Análogamente al mecanismo reportado para la polimerización del THF con perclorato de acetilo, podemos postular un mecanismo - equivalente de la siguiente forma:



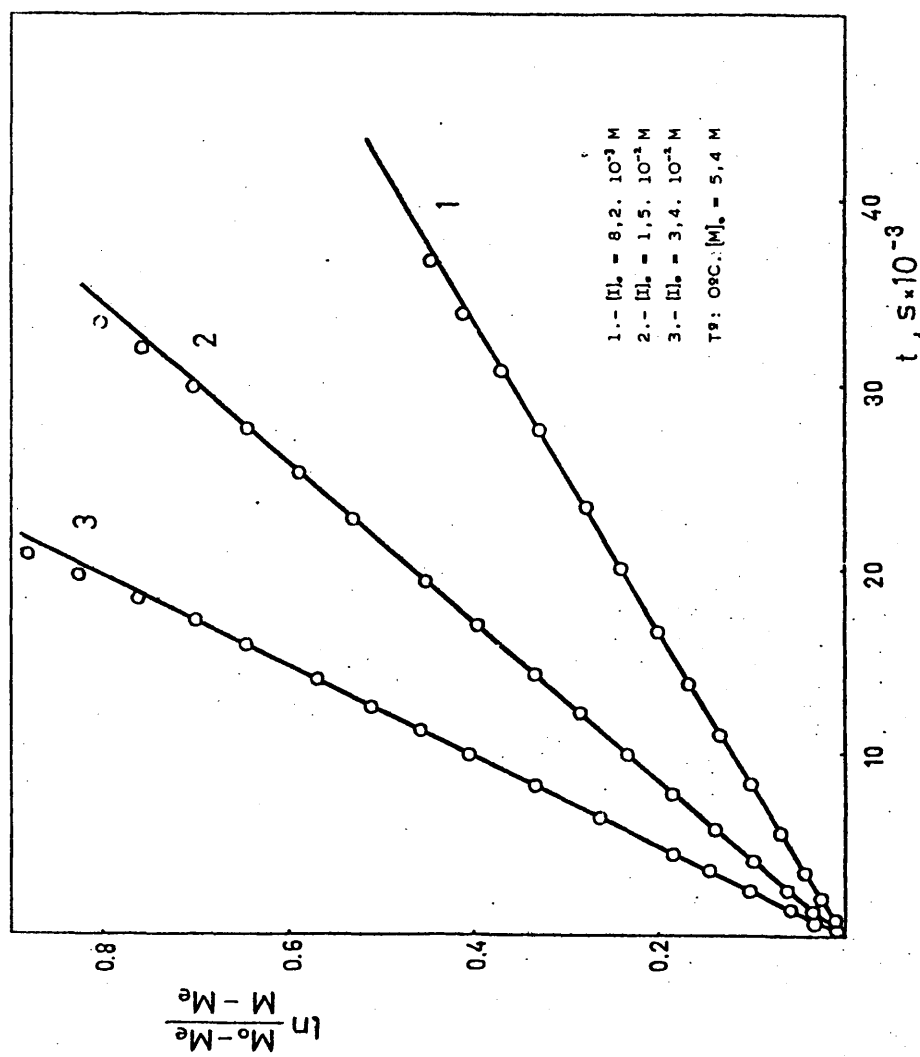
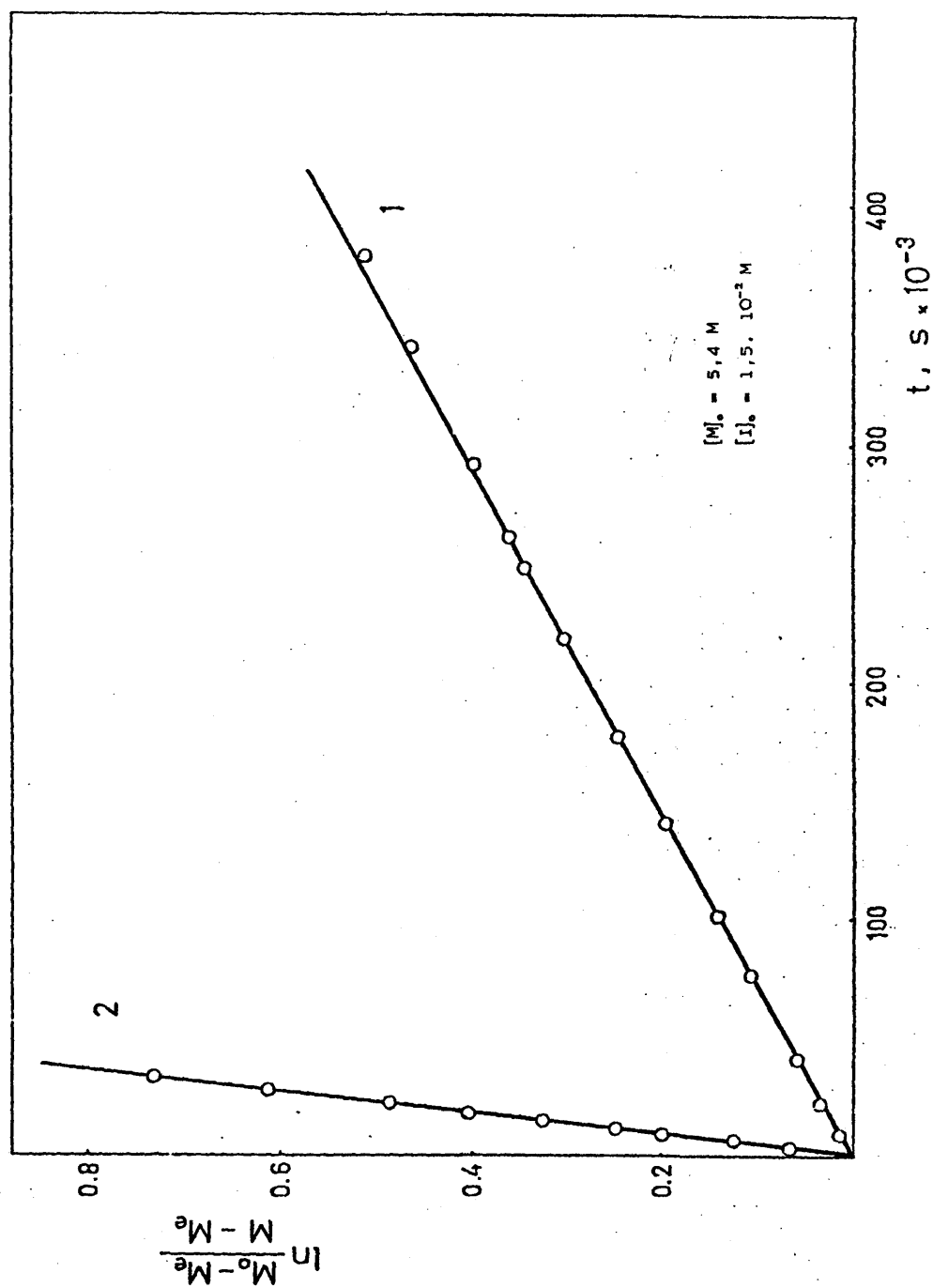


Fig.II-4: Curvas cinéticas para la polimerización de THF con perclorato de tereftaloilo.



...ación con la polimerización de THF con perclorato de tereftaloilo a

TABLA II-3

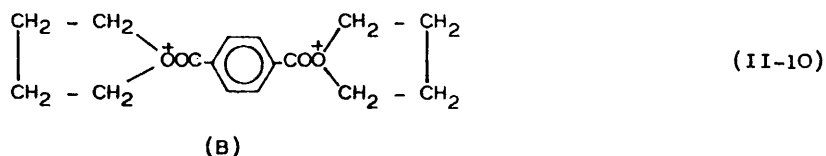
Constantes de velocidad de propagación ( $\bar{k}_p$ ) en la polimerización de THF en diferentes disolventes, a 0°C y con perclorato de tereftaloilo como catalizador.

Disolvente	$\bar{k}_p \cdot 10^4$ (a) (l/mol.s)	$\bar{k}_p \cdot 10^4$ (b) (l/mol.s)	$\epsilon$ (c)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14,0	6,7	8,3
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,9	---	4,8

(a): Sistema THF/perclorato de tereftaloilo

(b): Sistema THF/perclorato de acetilo

(c):  $\epsilon$  es la constante dieléctrica de la mezcla inicial monómero-disolvente



El iniciador será el producto (B) en sus tres formas diferentes: diéster, monoéster-ión e ión dioxonio. La propagación correspondiente al éster es muy pequeña, como se ha demostrado experimentalmente en la polimerización de THF con un disolvente de baja constante dieléctrica, y la velocidad de polimerización será controlada por el equilibrio macroéster  $\rightleftharpoons$  macroión. El macroión puede ser expresado como par iónico debido a que la propagación del THF en estos disolventes tiene lugar preferentemente por pares iónicos. No obstante, Matyjaszewski y col. (47) han demostrado que, aunque existen iones libres, las constantes de velocidad de propagación no dependen del estado físico de los iones, pero otros autores (50,51) encuentran diferencias de reactividad entre estas especies activas.

La constante de velocidad de propagación puede ser expresada teniendo en cuenta los dos mecanismos de propagación con macroésteres y con macroiones (54), según las ecuaciones II-8 y II-9.  $K_p^\pm$  no depende de la estructura del anión, pero varía con la polaridad del medio (18), por lo cual,  $K_p^\pm$  depende de los parámetros de activación,  $\Delta H^\pm$  y  $\Delta S^\pm$ , los cuales varían apreciablemente con la polaridad del medio.

Para asumir que  $\alpha$  es constante en todo el proceso de polimerización, es preciso que la constante dieléctrica del medio permanezca invariable y que  $\alpha$  no dependa del tamaño de las especies en crecimiento. En una primera aproximación, podemos calcular el valor de  $\alpha$  tomando para  $K_p^\pm$  un valor de  $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  l/mol seg. (34,37--39) y despreciando la contribución de macroésteres a la propagación.

De esta forma se han calculado las fracciones de macroéster -

en ciclohexano y cloruro de metileno, resultando 0,99 y 0,86 respectivamente, (se ha tenido en cuenta que el perclorato de tereftaloilo es un iniciador bifuncional, por lo que para la obtención de los valores de  $\alpha$ , se han dividido por dos los valores experimentales de la constante de propagación). La fracción de macroesteres en cloruro de metileno concuerda con la obtenida anteriormente en la polimerización de THF con perclorato de acetilo ( $\alpha = 0,85$ ). Con el fin de comparar estos valores con los obtenidos anteriormente, en la tabla II-3 se han incluido los datos con perclorato de acetilo. Como era de esperar según el mecanismo propuesto, la velocidad de polimerización total con perclorato de tereftaloilo es doble a la obtenida con perclorato de acetilo. Este último hecho sugiere, que las fracciones de esterres y pares iónicos serán, aproximadamente las mismas, para ambos catalizadores.

Por otra parte, la polimerización de THF con perclorato de acetilo y con perclorato de tereftaloilo produce, en ambos casos, polímeros "vivos"; esto se ha demostrado experimentalmente mediante determinaciones del peso molecular. Según la cinética propuesta, los pesos moleculares del polímero han de ser función lineal de la conversión. Al comparar los valores experimentales con los teóricos, calculados a partir de la relación entre la concentración de monómero y la de iniciador, se obtiene una buena concordancia, lo cual indica que la iniciación es cuantitativa.

Se ha considerado de interés comparar estos resultados con los reportados por otros autores que han utilizado diferentes iniciadores en la polimerización del THF.

Es conocido que la presencia de contraiones tales como fluor-sulfatos, sulfonatos,.....etc, produce dos tipos de especies en crecimiento, formas iónicas (iones oxonio) y especies covalentes, ambas en equilibrio. Generalmente el proceso de iniciación con estos tipos de aniones es lento, por lo que la velocidad de iniciación es más lenta que la velocidad de propagación a través del par iónico, esto ha sido mostrado por diferentes autores (13,14,17,18).

Cuando son utilizados como iniciadores perclorato de acetilo y perclorato de tereftaloilo, la iniciación es muy rápida y no se detectan periodos de inducción. El mismo resultado ha sido obtenido con el iniciador ácido perclórico-anhidrido acético (43), así pues debemos atribuir a la presencia del anión perclorato el aumento en la velocidad de iniciación.

Esta rápida velocidad de iniciación podría ser atribuida a diferencias en el equilibrio que se establece entre especies iónicas y especies covalentes para el perclorato de acetilo y perclorato de tereftaloilo y para las especies de politetrahidrofurano en crecimiento, estando desplazado el equilibrio hacia los iones para las especies acilo. Sin embargo, el carácter covalente del perclorato de acetilo y del perclorato de benzoilo, en un medio de baja constante dieléctrica, ha sido demostrado por Baum y Beard (29) -- utilizando técnicas de RMN e IR.

Yamashita y col. (36) han encontrado velocidades de iniciación lentas, en la polimerización de THF con iniciadores mono y dicatiónicos y con perclorato como contraión. Sin embargo Baum y Beard (29) han analizado percloratos de acilo, encontrando, que en la reacción de perclorato de benzoilo con THF en tetracloruro de carbono y a 0°C, al cabo de 30 min., se forma 4-percloratobutilbenzoato en un 83%, lo cual indica que la iniciación con percloratos de acilo es muy rápida incluso en disolventes de baja constante dieléctrica.

Por otra parte, en la polimerización de THF con ésteres derivados de superácidos, de fluorsulfatos y con sulfonato de etil trifluorometano (17), la constante aparente de velocidad de propagación fue obtenida mediante la determinación de las concentraciones de especies oxonio y ester, así como de la concentración de monómero, mediante espectroscopía de  $^{19}\text{F}$  y  $^1\text{RMN}$ . Esta constante aparente de velocidad corresponde a  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol seg.}$  mientras que el valor obtenido con perclorato de acetilo y perclorato de tereftaloilo (por cada centro activo) es, aproximadamente,  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol. seg.}$  Ello indica que la fracción de macroesteres es mucho más ele-

vada en las polimerizaciones con perclorato de acetilo y tereftaloilo, debida a un mayor carácter covalente impartido por este contraíón.

Según los resultados de Saegusa y Kobayashi (17), la fracción de macroiones es cero cuando son usados fluorsulfatos en tetracloruro de carbono y 0,45 cuando se utilizan sulfonatos de trifluorometano, (0,04 según Penczek y col. (54)), sin embargo, las constantes aparentes de velocidad de propagación son las mismas con ambos iniciadores. Así pues, estos resultados representan una no dependencia de la constante de velocidad de propagación con el contraíón. Otros autores indican que esta constante es, aproximadamente,  $5 \cdot 10^{-3}$  l/mol seg. a 0°C en cloruro de metileno, y que es independiente de la naturaleza del iniciador (47).

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, cuando se utiliza perclorato de tereftaloilo como iniciador, la relación entre las constantes de velocidad de propagación, en cloruro de metileno y en ciclohexano, es aproximadamente 15, por lo que la constante de propagación de las especies ester es muy baja.

En resumen, se ha encontrado un mecanismo para la polimerización de THF con perclorato de tereftaloilo, idéntico al observado cuando se utilizó perclorato de acetilo como iniciador. Sin embargo, el proceso de iniciación difiere de los resultados obtenidos por otros autores cuando utilizan diferentes iniciadores, aunque capaces, igualmente, de dar especies iónicas y covalentes en equilibrio. Por otra parte, la velocidad de polimerización depende de la polaridad del disolvente, aumentando cuando la polaridad aumenta.



La comparación de la cinética de polimerización del 1,3-dioxolano con la cinética de polimerización del tetrahidrofurano con -- los mismos catalizadores, nos permite hacer las siguientes observaciones:

Los análisis dilatométricos del proceso de polimerización de THF en cloruro de metileno con perclorato de acetilo y perclorato de tereftaloilo como catalizadores, indican que la iniciación con ambos es instantánea y la propagación tiene lugar a una velocidad inferior a la obtenida con catalizadores formados con sales de --trialquiloxonio con contraiones estables del tipo  $F_6Sb^-$ ,  $F_6P^-$ , .... etc, debido a que con el anión perclorato existen especies iónicas y covalentes en equilibrio. La propagación viene influenciada por la constante dieléctrica del medio de reacción. En medios poco polares, la reacción transcurre fundamentalmente por especies covalentes.

Ahora bien, los análisis dilatométricos de las polimerizaciones de 1,3-dioxolano llevadas a cabo en condiciones similares a -- las realizadas con THF y con los mismos catalizadores, presentan grandes diferencias. El proceso de iniciación es lento, mostrando las curvas cinéticas periodos de inducción más o menos largos. Dichos periodos son inversamente proporcionales a la concentración -- de iniciador.

Sin embargo, en lo que respecta al proceso de propagación, -- los valores obtenidos para la constante de velocidad son inferiores a los reportados con catalizadores derivados de sales con contraiones que no pueden formar especies covalentes, lo cual indica que la propagación debe transcurrir a través de un mecanismo similar al propuesto para el THF, tal como se ha indicado.

BIBLIOGRAFIA CORRESPONDIENTE A LOS CAPITULOS

I Y II

- 1.- "Carbanions Living Polymers and Electron Transfer Processes".  
M. Szwarc; ed. Interscience, J. Wiley; New York (1968)
- 2.- "Ring-Opening Polymerization". K.C. Frisch y S.L. Reegen; ed.  
Marcel Dekker, New York y London (1969)
- 3.- S. Penczek y P. Kubisa, Makromol. Chem. 165, 121 (1973)
- 4.- S. Penczek, Makromol. Chem. 175, 1217 (1974)
- 5.- A. Stolarczyk, P. Kubisa y S. Penczek, J. Macromol. Sci.,  
Chem., A11 (11), 2047 (1977)
- 6.- P. Kubisa, J. Macromol. Sci., Chem., A11 (12), 2247 (1977)
- 7.- Z.N. Nysenko, Ye. L. Berman, Ye.B. Lyudvig, A.P. Klimov, V.A.  
Ponomarenko y G.V. Isagulyants, Polym. Sci. URSS, 18, 1938  
(1976)
- 8.- P. Kubisa y S. Penczek, Makromol. Chem., 179, 445 (1978)
- 9.- P.H. Plesch y P.H. Westermann, J. Polym. Sci., Part. C, 16,  
3837 (1968)
- 10.- S. Kobayashi, H. Danda y T. Saegusa, Bull. Chem. Soc. Jpn.,  
46, 3241 (1973)
- 11.- S. Kobayashi, T. Saegusa y Y. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn.,  
46, 3220 (1973)
- 12.- S. Smith y A.J. Hubin, J. Macromol. Sci., Chem., A7, 7, 1339  
(1973)
- 13.- K. Matyjaszewski y S. Penczek, J. Polym. Sci., Polym. Chem.  
Ed., 12, 1905 (1974)
- 14.- S. Kobayashi, H. Danda y T. Saegusa, Macromolecules, 7, 415  
(1974)
- 15.- S. Kobayashi, T. Ashida y T. Saegusa, Bull. Chem. Soc. Jpn.,  
47, 1233 (1974)
- 16.- S. Kobayashi, K. Morikawa y T. Saegusa, Macromolecules, 8,  
386 (1975)

- 17.- T. Saegusa y S. Kobayashi, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 56, 241 (1976)
- 18.- S. Penczek y K. Matyjaszewski, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 56, 255 (1976)
- 19.- K. Matyjaszewski y S. Penczek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 247 (1977)
- 20.- A.M. Buyle, K. Matyjaszewski y S. Penczek, Macromolecules, 10, 269 (1977)
- 21.- A. Gandini y P.H. Plesch, Eur. Polym. J., 4, 55 (1968)
- 22.- D.C. Pepper, Makromol. Chem., 175, 1077 (1974)
- 23.- T. Higashimura y T. Masuda, Polym. J., 5, 275 (1973)
- 24.- T. Saegusa, Makromol. Chem., 175, 1199 (1974)
- 25.- P.S. Raman y V. Mahadevan, Makromol. Chem., 175, 2339 (1974)
- 26.- Y. Yokoyama, M. Okada y H. Sumitomo, Polym. J., 11, No.5, 365 (1979)
- 27.- "Condensation Monomers", High Polymer, J.K. Still y T.W. Campbell; Wiley-Interscience, New York (1972)
- 28.- T. Radell, J.W. Commolly y A.I. Raymond, J. Am. Soc., 83, 3958 (1961)
- 29.- K. Baum y C.D. Beard, J. Org. Chem., 40, No.1, 81 (1975)
- 30.- J.M. Alvaríño, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1969)
- 31.- H. Starkweather y G.B. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 52, 4708 (1930)
- 32.- D.C. Pepper, Trans. Faraday Soc., 45, 404 (1948)
- 33.- R.U. Bounar, M. Dimbat y F.H. Stroes, "Number Average Molecular Weights". Interscience (1958)
- 34.- "Newer Methods of Polymer Characterization". R. Chiang; ed. B. Ke. Interscience (1964)

- 35.- L. F. Beste y H.K. Hall, Jr., J. Phys. Chem., 68, 269 (1967)
- 36.- Y. Yamashita, M. Hirota, M. Matsui, A. Hireo y V. Nobutoki, Polym. J., 1, 4349 (1971)
- 37.- E. Franta, L. Reibel, J. Lehmann y S. Penczek, J. Polym. Sci. Symp., 56, 139 (1976)
- 38.- P. Dreyfuss y M.P. Dreyfuss, Adv. Polym. Sci., 4, 528 (1967)
- 39.- A. Ledwith y D.C. Sherrington, Fortsch Hochpol. Forsch., 19, 1 (1975)
- 40.- J. Leonard y D. Maheus, J. Macromol. Sci., 7, 1421 (1973)
- 41.- K. Matyjaszewski, P. Kubisa y S. Penczek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 763 (1975)
- 42.- K. Matyjaszewski, S. Slomkowski y S. Penczek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 69 (1979)
- 43.- J. Guzmán, M.A. Sanchez y J.G. Fatou, Anal. Quim., 74, 9 (1978)
- 44.- T.G. Croucher y R.E. Wetton, Polymer, 17, No.3, 205 (1976)
- 45.- T. Saegusa, H. Imai y S.I. Matsumoto, J. Polym. Sci., A-1, 6, 459 (1968)
- 46.- B.A. Rosenberg, E.B. Lyudvig, A.R. Grantmakher y S.S. Medvedev, J. Polym. Sci., C-16, 1917 (1967)
- 47.- K. Matyjaszewski, S. Slomkowski y S. Penczek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 2413 (1979)
- 48.- E.B. Lyudvig, B.A. Rosenberg, T.M. Zvereva, A.R. Grantmakher y S.S. Medvedev, Polym. Sci. USSR, 7, No.2, 256 (1965)
- 49.- T. Saegusa y S. Matsumoto, Macromolecules, 1, 442 (1968)
- 50.- J. M. Sangster y D. J. Worsfold, Macromolecules, 5, 229 (1972)
- 51.- P. Bourdouducq y D.J. Worsfold, Macromolecules, 8, 562 (1975)

- 52.- D. Vofsi y A.V. Tobolsky, J. Polym. Sci., A-3, 3261 (1965)
- 53.- T. Saegusa y S. Matsumoto, J. Macromol. Sci. Chem., 4, 873 (1970)
- 54.- K. Matyjaszewski, P. Kubisa y S. Penczek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 1333 (1974)

CAPITULO III

TRANSICIONES TERMICAS EN POLI(1,3-DIOXOLANO)

CAPITULO IIITRANSICIONES TERMICAS EN POLI(1,3-DIOXOLANO)III-1.- INTRODUCCION

El efecto de la temperatura sobre el poli(1,3-dioxolano), así como sobre cualquier material polimérico, es relativamente complejo y de una importancia fundamental, tanto en el procesado y tecnología de estos materiales, como en las propiedades físicas de los mismos.

El poli(1,3-dioxolano) es un polímero parcialmente cristalino, por lo que a una determinada temperatura desaparecerán, por fusión, las entidades ordenadas o cristalinas, ocurriendo una transición - de fase de primer orden desde la estructura cristalina al estado - fundido amorfo. En lo que respecta a la parte amorfa, y característica de estos materiales, hay una temperatura a la cual existe la posibilidad de que grupos atómicos de las cadenas poliméricas puedan sufrir movimientos conjuntos localizados, y esta temperatura, - denominada de transición vítrea, corresponde a una transición de - segundo orden que por estar asociada con la parte amorfa, será tanto más débil, cuanto mayor sea el grado de cristalinidad del polímero.

La ordenación que representa la cristalización exige termodinámicamente que la energía libre de la fase cristalina sea menor - que la de la fase líquida. El primer factor que controla el cambio en energía libre en el proceso de cristalización es la evolución - entálpica originada por el empaquetamiento molecular como consecuencia de aspectos estructurales y fuerzas cohesivas. El segundo - factor corresponde a la disminución entrópica como consecuencia de la variación del estado de orden.

Para un cristal perfecto, la temperatura de fusión, correspondiente a una transición de primer orden en un sistema simple de un componente, viene establecida por la relación:



$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (\text{III-1})$$

donde  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son la entalpía y entropía de fusión respectivamente.

Sin embargo, existen factores relacionados con el peculiar carácter macromolecular, tales como la energía libre asociada a las superficies de separación de las fases y los extremos de cadena -- así como el intrínseco carácter policristalino de los sistemas poliméricos, que darán lugar a una disminución de la temperatura de fusión con respecto a la esperada para un cristal perfecto.

Se han realizado varios estudios referentes al proceso de fusión y todos ellos están basados en la aplicación de criterios termodinámicos, teniendo en cuenta que las leyes termodinámicas que corresponden a una transición de fase de primer orden para sustancias monoméricas, se complican considerablemente cuando se trata de la fusión de sustancias poliméricas, debido por una parte a su carácter policristalino y por otra al gran tamaño molecular que hace que no nos encontremos ante elementos aislados de cristalización, sino frente a moléculas de gran tamaño con miles de unidades covalentemente enlazadas. Estos hechos originan una no constancia del potencial químico a lo largo del proceso de fusión.

Para que las regiones ordenadas en un polímero cristalino puedan tratarse como una fase, se deben satisfacer los criterios termodinámicos usuales, es decir, el potencial químico debe ser uniforme y dependiente exclusivamente de la temperatura y de la presión, condición que no se dará plenamente en sistemas cristalinos pobremente desarrollados y en los que el potencial químico dependerá del grado de cristalinidad y del tamaño de los cristallitos.

Las mejores condiciones de idealidad y constancia en el potencial químico, se consiguen verificando la cristalización y fusión de polímeros en condiciones tales que permitan la formación de regiones con el mayor ordenamiento posible, lo que de hecho se consigue por cristalización a partir de la fusión a subenfriamientos mí-

nimos y la posterior fusión utilizando velocidades de calentamiento pequeñas, fundamentalmente en la zona próxima a la de fusión, - habiéndose observado que en estas condiciones se obtienen curvas - de fusión estrechas y una temperatura, a la cual desaparecen los - últimos cristallitos, perfectamente delimitada, lo que indica una - terminación abrupta del proceso de fusión.

La causa fundamental de la no constancia en el potencial químico, debe ser atribuida a la energía libre correspondiente a las superficies de separación de fases y a los extremos de la cadena. Este concepto no fue tenido en cuenta en los trabajos realizados - por Frith y Tuckett (1) y por Richards (2), pero sí posteriormente por Flory (3,4), quien consideró que la región cristalina unida a los segmentos amorfos y a los extremos de la cadena debía excluirse del retículo cristalino al tratarse de irregularidades estructurales, no pudiendo participar en la cristalización.

El cambio de energía libre que acompaña a la fusión de un sistema polímero-diluyente fue descrito por Flory (3,5) y viene dado por una expresión de la magnitud directriz del proceso, es decir, - de la energía libre de fusión.

El valor máximo de la energía libre de fusión ( $\Delta F_f$ ) viene establecido por la condición de equilibrio  $\lambda = \lambda_e$ , donde  $\lambda$  es la --- fracción de polímero en estado amorfo y  $\lambda_e$  la fracción de polímero en estado amorfo en el equilibrio de fusión. Para este caso la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico  $T_m^0$  viene dada para muestras homogéneas, por la relación:

$$\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^0} \right) = \left( \frac{R}{\Delta H_u} \right) \left\{ \frac{\left( \frac{V_u}{V_l} \right) (1 - v_2) + \frac{v_2}{x}}{1 - v_2(1 - \lambda_e)} + \frac{1}{x - \xi_e + 1} - \mu \frac{(1 - v_2)^2}{1 - v_2(1 - \lambda_e)} \right\} \quad (\text{III-2})$$

donde:

$x$  : Unidades que se repiten en una molécula de polímero  
 $\lambda_e$ : Fracción de polímero amorfo en el equilibrio de fusión  
 $V_u$ : Volumen molar de la unidad polimérica que se repite  
 $V_1$ : Fracción molar del diluyente  
 $V_2$ : Fracción molar del polímero  
 $\xi_e$ : Longitud de cadena en el equilibrio  
 $\mu$ : Parámetro correspondiente al calor de mezcla

Puesto que en el equilibrio de fusión, se cumple que  $T = T_m$  - y  $\lambda_e = 1$ , la ecuación anterior adopta la forma:

$$\left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) = \frac{R}{\Delta H_u} \left\{ \left( \frac{V_u}{V_1} \right) (1 - V_2) + \frac{1}{x} \left( V_2 + \frac{x}{x - \xi_e + 1} \right) - \mu (1 - V_2)^2 \right\} \quad (\text{III-3})$$

Esta ecuación expresa la depresión de la temperatura de fusión en presencia de diluyentes.

Para un homopolímero,  $V_2 = 1$ , con lo cual:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \left( \frac{1 + b}{x} \right) \quad (\text{III-4})$$

$$\text{donde } b = \frac{x}{x - \xi_e + 1}$$

expresión que indica que por encima de un determinado peso molecular, la temperatura de fusión es independiente de la longitud de cadena, es decir, del peso molecular. Ahora bien, es obvio que el tamaño finito de los cristales obtenidos, aún en condiciones próximas a equilibrio, provoca una decisiva influencia de la temperatura de cristalización sobre la posterior temperatura de fusión.

La predicción teórica de  $T_m^0$  ha sido sólo posible en el caso de polietileno, mediante el desarrollo teórico de la fusión de parafinas realizado por Flory y Vrij (6). La temperatura de fusión -

en equilibrio termodinámico de un cristalito formado por cadenas - de longitud infinita ha eludido toda determinación experimental directa, como consecuencia de su propia definición, ya que es sobradamente conocido que las dimensiones de los cristalitos poliméricos son mucho menores que la longitud de la cadena, aún en las condiciones de cristalización más próximas al equilibrio. Así pues, - como consecuencia del tamaño finito del cristal y de la naturaleza semicristalina de los polímeros, la temperatura de fusión depende de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ).

La relación entre la temperatura de fusión y la de cristalización en función de las energías libres interfaciales del núcleo y el cristalito maduro ( $\sigma_{ec}$  y  $\sigma_{en}$ ) y de las longitudes de los mismos ( $\xi$  y  $\xi^*$ ), viene dada por (7):

$$T_m = \frac{a}{2n} T_c - T_m^0 \left( 1 - \frac{a}{2n} \right) \quad (\text{III-5})$$

para nucleación tridimensional, y

$$T_m = \frac{a}{n} T_c - T_m^0 \left( 1 - \frac{a}{n} \right) \quad (\text{III-6})$$

para nucleación bidimensional, donde

$$a = \frac{\sigma_{ec}}{\sigma_{en}} \quad \text{y} \quad n = \frac{\xi}{\xi^*} \quad (\text{III-7})$$

Si se considera  $\xi = \xi^*$  y  $\sigma_{ec} = \sigma_{en}$ , la ecuación (III-5) queda reducida a la expresión:

$$T_m = \frac{1}{2} (T_m^0 - T_c) \quad (\text{III-8})$$

A partir de esta ecuación, la determinación experimental de - la temperatura de fusión en equilibrio, correspondiente a una muestra 100% cristalina, consiste en la extrapolación de las temperaturas de fusión obtenidas a partir de muestras cristalizadas con mí-

nimos subenfriamientos a la recta  $T_m = T_c$ .

Sin embargo, Gopalan y Mandelkern (7) han puesto en duda la validez de esta extrapolación, como consecuencia de que la mayor parte de la experimentación se ha llevado a cabo después de cristalización isotérmica completa en la que las condiciones  $\xi = \xi^*$  y  $\sigma_{ec} = \sigma_{en}$  pueden no cumplirse, y han demostrado que cuando se usan los valores de la temperatura de fusión hallados después de cristalización isotérmica a bajos niveles de cristalinidad, la ecuación (III-4) es válida y se obtienen valores para  $T_m^0$  relativamente más altos.

Por otra parte, se ha determinado la entalpía de fusión del sistema 100% cristalino, parámetro fundamental en el análisis de la cristalización y fusión de polímeros, mediante la depresión de la temperatura de fusión en sistemas polímero-diluyente, según la ecuación (8):

$$\frac{\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0}\right)}{v_1} = \frac{R}{\Delta H_U} \frac{V_U}{V_1} \left(1 - \frac{BV_1}{R} \frac{v_1}{T_m}\right) \quad (\text{III-9})$$

donde  $V_U$  y  $V_1$  son los volúmenes molares del polímero y del diluyente,  $v_1$  es la fracción en volumen del diluyente y  $B$  es la densidad de energía de interacción característica del par polímero-diluyente, que viene definida por:

$$B = \frac{\chi}{V_1} RT \quad (\text{III-10})$$

Un alto valor de  $\chi$  (parámetro de interacción termodinámico) - (5), o un elevado volumen molar del diluyente, limitarían el uso de esta ecuación ya que el fundido constaría de dos fases inmiscibles.

Por otra parte, los polímeros semicristalinos presentan una temperatura, denominada de transición vítrea, a la cual grupos atómicos de las cadenas poliméricas pueden sufrir movimientos conjuntos localizados. Existen numerosas teorías que relacionan la transición vítrea con el peso molecular y con otras propiedades estructurales. Casi todas ellas ofrecen una relación muy similar entre  $T_g$  y  $\bar{M}_n$ . Por ejemplo, la del volumen libre de Bueche (9), deduce la dependencia entre  $T_g$  y  $\bar{M}_n$  partiendo de la suposición de que el volumen libre, cuando se alcanza la  $T_g$ , es constante e independiente del peso molecular, estableciendo la relación:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{2 \theta \rho N}{\Delta \alpha \bar{M}_n} \quad (\text{III-11})$$

siendo  $\theta$  el volumen libre asociado a cada final de cadena a la  $T_g$ ,  $\Delta \alpha$  la diferencia entre los coeficientes de expansión cúbica en las fases líquida y vítrea,  $\rho$  la densidad del polímero,  $N$  el número de Avogadro y  $\bar{M}_n$  el peso molecular promedio en número. Esta ecuación es idéntica a la propuesta por Fox-Flory (10) en la forma general:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{\bar{M}_n} \quad (\text{III-12})$$

Por otra parte Kanig (11) a través de un tratamiento termodinámico, ha llegado a establecer una relación en la cual el inverso de la temperatura de transición vítrea es una función lineal del grado de polimerización.

Otra teoría reciente que explica la dependencia de  $T_g$  con el peso molecular es el tratamiento dado por Somaznsky y Patterson (12). La temperatura de transición vítrea de una serie de polímeros homólogos viene dada por:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{b M_0 T_g}{a \bar{M}_n} \quad (\text{III-13})$$

donde  $M_0$  es el peso molecular de un segmento de cadena y  $b/a$  es un parámetro que varía con la flexibilidad de cadena del polímero, -- disminuyendo a medida que aumenta la flexibilidad.

También han sido desarrolladas otras aproximaciones teóricas sin tener en cuenta la validez del estado de isovolumen, como la - de Gibbs-Di Marzio (13) que considera que por debajo de la temperatura de transición vítrea, el polímero ocupa un volumen en equilibrio termodinámico. Esta teoría prevé una dependencia no lineal entre  $T_g$  y  $1/M_n$ . Sin embargo, las curvas que se obtienen se alejan - solo ligeramente de las rectas experimentales que se adaptan a --- otras teorías.

### III-2.- PARTE EXPERIMENTAL

#### III-2a.- FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACION DE MUESTRAS

Para el fraccionamiento del poli(1,3-dioxolano), obtenido por polimerización catiónica, usando perclorato de acetilo como catalizador y terminado con una solución saturada de acetato sódico en ácido acético, se ha utilizado el método de precipitación fraccionada (14), para lo cual se disolvió el polímero en cloroformo a -- una concentración aproximada del 1% en peso.

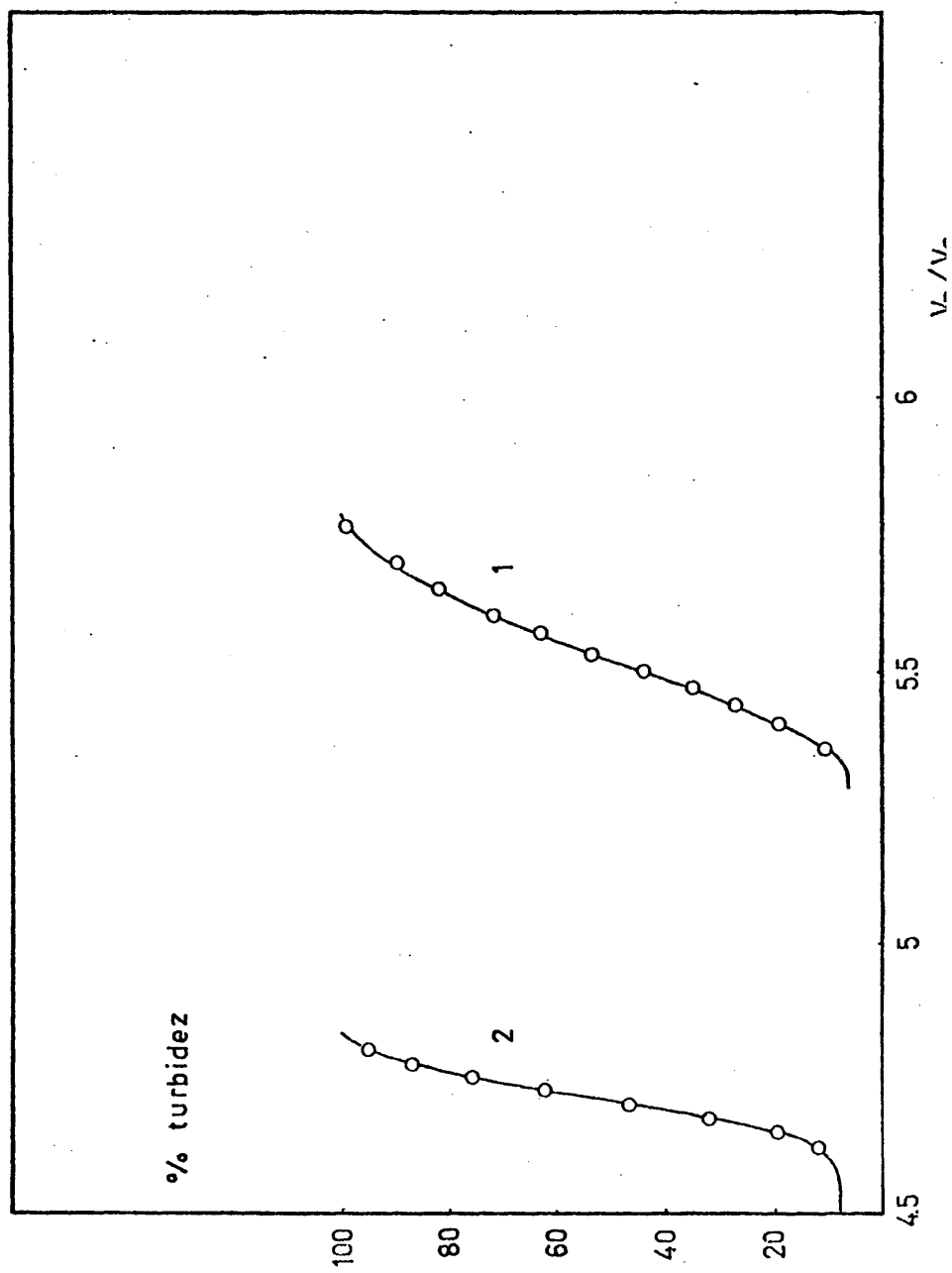
Previamente se realizó un estudio turbidimétrico (15) con el fin de evaluar el disolvente idóneo; se realizaron pruebas con hexano, etanol y mezclas de ambos, tomando como mejor precipitante -- la mezcla hexano-etanol, 75:25% en volumen. En la figura III-1 se muestran algunos ejemplos de estas medidas.

Las experiencias se realizaron en un turbidímetro Spekker midiendo porcentajes de transmisión respecto al volumen de precipitante añadido hasta que un exceso de precipitante no incrementaba la turbidez.

Posteriormente, la disolución de polímero en cloroformo fue -- filtrada a temperatura ambiente y colocada en un termostato a una temperatura de  $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se añadió el precipitante lentamente y con agitación vigorosa, hasta turbidez, adicionándose posteriormente un pequeño exceso de precipitante; en este momento el matraz se colocaba en otro baño a -- una temperatura unos  $10^{\circ}\text{C}$  superior y posteriormente se dejaba reposar en el termostato durante 24 horas, al cabo de las cuales, se -- depositó un gel insoluble en el fondo del matraz, procediéndose a continuación a la extracción del mismo por decantación de la solución restante. Con dicha solución se siguió el mismo procedimiento, anteriormente citado, hasta total extracción de todas las fracciones.

Hemos de anotar que a partir de la 3ª fracción, se continuó -- el fraccionamiento con hexano como precipitante, debido a los grandes volúmenes de disolvente necesarios para obtener una cantidad --





aceptable (0,5-0,6 gramos) de cada una de las fracciones.

Las fracciones obtenidas se disolvieron en benceno y se liofilizaron. Los resultados del fraccionamiento se recogen en la tabla III-1 y las figuras III-2 y III-3 muestran las curvas de distribución, integral y de frecuencia, respectivamente.

Para la obtención de la curva integral, se ha supuesto que todas las fracciones tienen distribución de tipo gaussiano, y que el peso molecular de cada fracción está comprendido entre los pesos moleculares medios de las dos fracciones adyacentes. Por otra parte, la curva de frecuencia se ha obtenido por derivación de la curva integral:

$$W(M) = \frac{dI(M)}{dM} \quad (III-14)$$

La distribución gaussiana obtenida concuerda favorablemente con los postulados teóricos (16).

#### Caracterización de las fracciones obtenidas:

Las fracciones de poli(1,3-dioxolano) obtenidas, numeradas de PDOL-1 a PDOL-16, fueron caracterizadas por medida del peso molecular promedio en número, según lo expuesto en el capítulo I, y por medida de sus respectivas viscosidades intrínsecas.

Debido a la capacidad que poseen las macromoléculas para aumentar la viscosidad de los líquidos en los que están disueltas, aún a bajas concentraciones, se puede utilizar la medida de viscosidades de diferentes soluciones poliméricas con el objeto de caracterizar un polímero (17).

El fundamento físico de la medida de viscosidad es sobradamente conocido y se basa en la resistencia que opone un líquido a fluir por un capilar. Midiendo el tiempo (t) que tarda en fluir un determinado volumen de líquido entre dos marcas del capilar, se puede calcular su viscosidad, utilizando la ecuación de Poiseuille (18):

TABLA III-1

Fracción	Peso (gr)	$W_i$	$M_i$	$W_i M_i$	$(W_i/M_i) \cdot 10^7$	$I(M)$	Método
PDOL-1	1,2132	0,1150	60000	6900,0	19,2	0,9425	Osmosis
PDOL-2	0,6096	0,0578	56600	3271,5	10,2	0,8561	"
PDOL-3	0,8137	0,0771	46000	3546,6	16,8	0,7887	"
PDOL-4	0,8976	0,0851	37500	3191,3	22,7	0,7076	"
PDOL-5	0,7747	0,0734	35000	2569,0	20,9	0,6283	"
PDOL-6	0,7125	0,0676	29000	1960,4	23,3	0,5578	"
PDOL-7	0,7329	0,0695	25400	1765,3	27,4	0,4893	"
PDOL-8	0,5618	0,0533	24600	1311,2	21,7	0,4279	"
PDOL-9	0,5728	0,0543	21300	1156,6	25,5	0,3741	"
PDOL-10	0,4786	0,0454	16000	726,4	28,4	0,3242	P. vapor
PDOL-11	0,4864	0,0461	12000	553,2	38,4	0,2785	"
PDOL-12	0,4955	0,0470	9000	423,0	52,2	0,2319	"
PDOL-13	0,7110	0,0674	8700	586,4	77,5	0,1747	"
PDOL-14	0,4455	0,0422	8400	354,5	50,2	0,1199	"
PDOL-15	0,5115	0,0485	7800	378,3	62,2	0,0746	"
PDOL-16	0,5303	0,0503	6300	316,9	79,8	0,0252	"

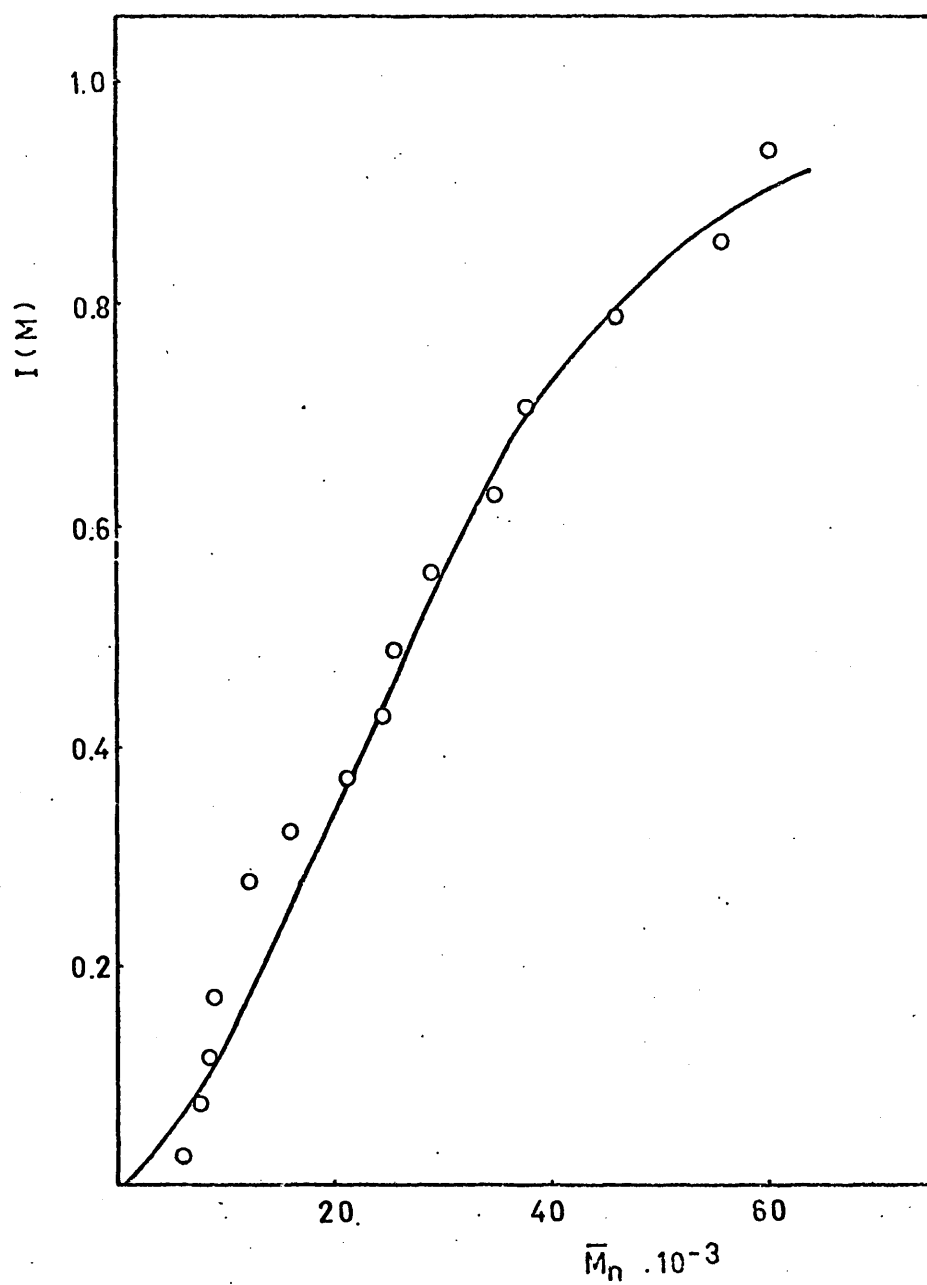


Fig. III-2: Curva integral de la distribución de pesos moleculares por el método de Schulz

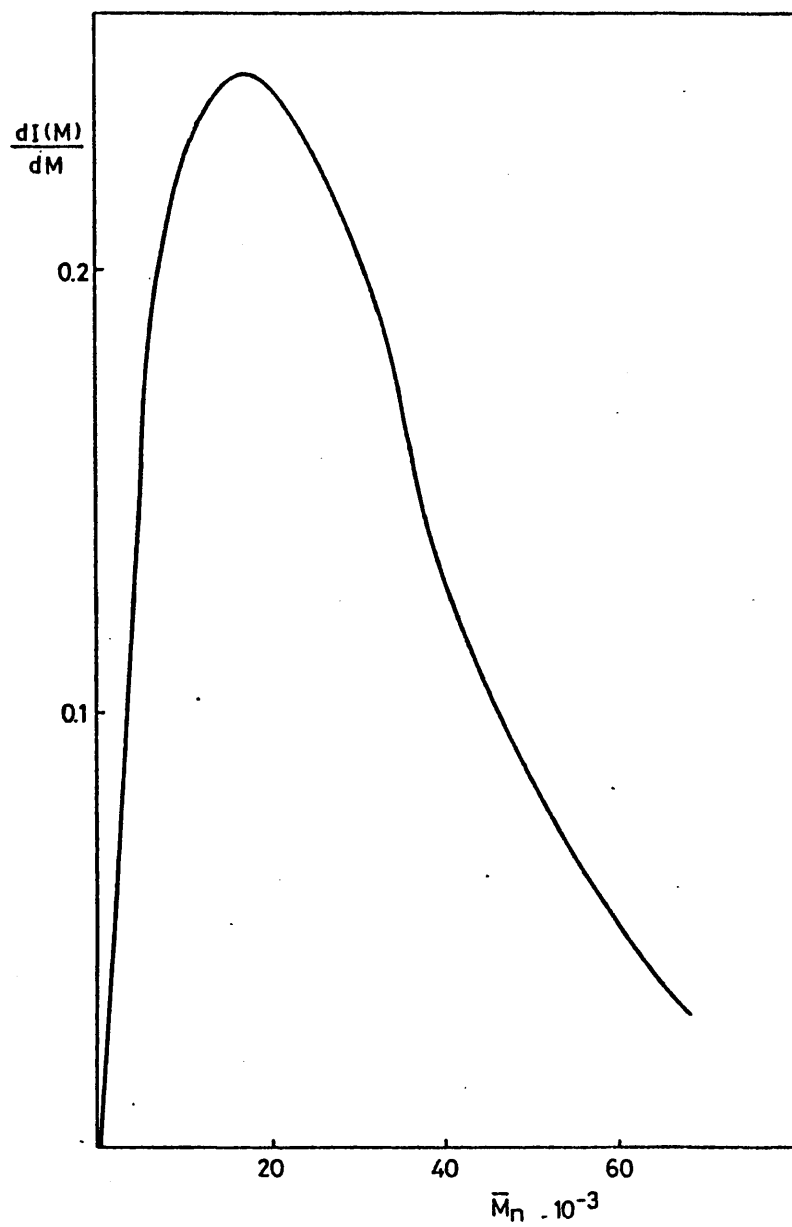


Fig. III-3: Curva diferencial de la distribución de pesos moleculares por el método de Schulz

$$\eta = A \rho t - \frac{B \rho}{t} \quad (\text{III-15})$$

donde A y B son las constantes de calibrado, características de cada viscosímetro. El término B representa la corrección de energía cinética, que tenderá a cero en un viscosímetro bien diseñado, es decir, con un tiempo de caída del disolvente superior a 100 segundos (19).

La viscosidad intrínseca de polímeros puede obtenerse por los métodos usualmente descritos (17). Una representación de  $\eta_{sp}/c$  -- frente a c (siendo  $\eta_{sp}$  la viscosidad específica y c la concentración), según la ecuación de Huggins (20):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_1 [\eta]^2 c \quad (\text{III-16})$$

resultará una línea recta, de cuya ordenada en el origen obtendremos el valor de la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ). Este valor debe coincidir con el obtenido según la representación de la ecuación de Kraemer (21):

$$\ln \frac{\eta_r}{c} = [\eta] - K_2 [\eta]^2 c \quad (\text{III-17})$$

siendo  $\eta_r$  la viscosidad reducida.

Para medida experimental, se ha utilizado un viscosímetro tipo Ubbelohde (22), y clorobenceno como disolvente (tiempo de caída superior a 100 segundos) a una temperatura de  $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ .

Un ejemplo de la medida de la viscosidad intrínseca, para la fracción PDOL-1, se da en la figura III-4, donde se han representado conjuntamente las ecuaciones III-16 y III-17. Como puede apreciarse se obtiene el mismo valor de viscosidad intrínseca.

La viscosidad intrínseca de polímeros es función del peso molecular según una expresión del tipo (18,23):

$$[\eta] = K M_v^a \quad (\text{III-18})$$

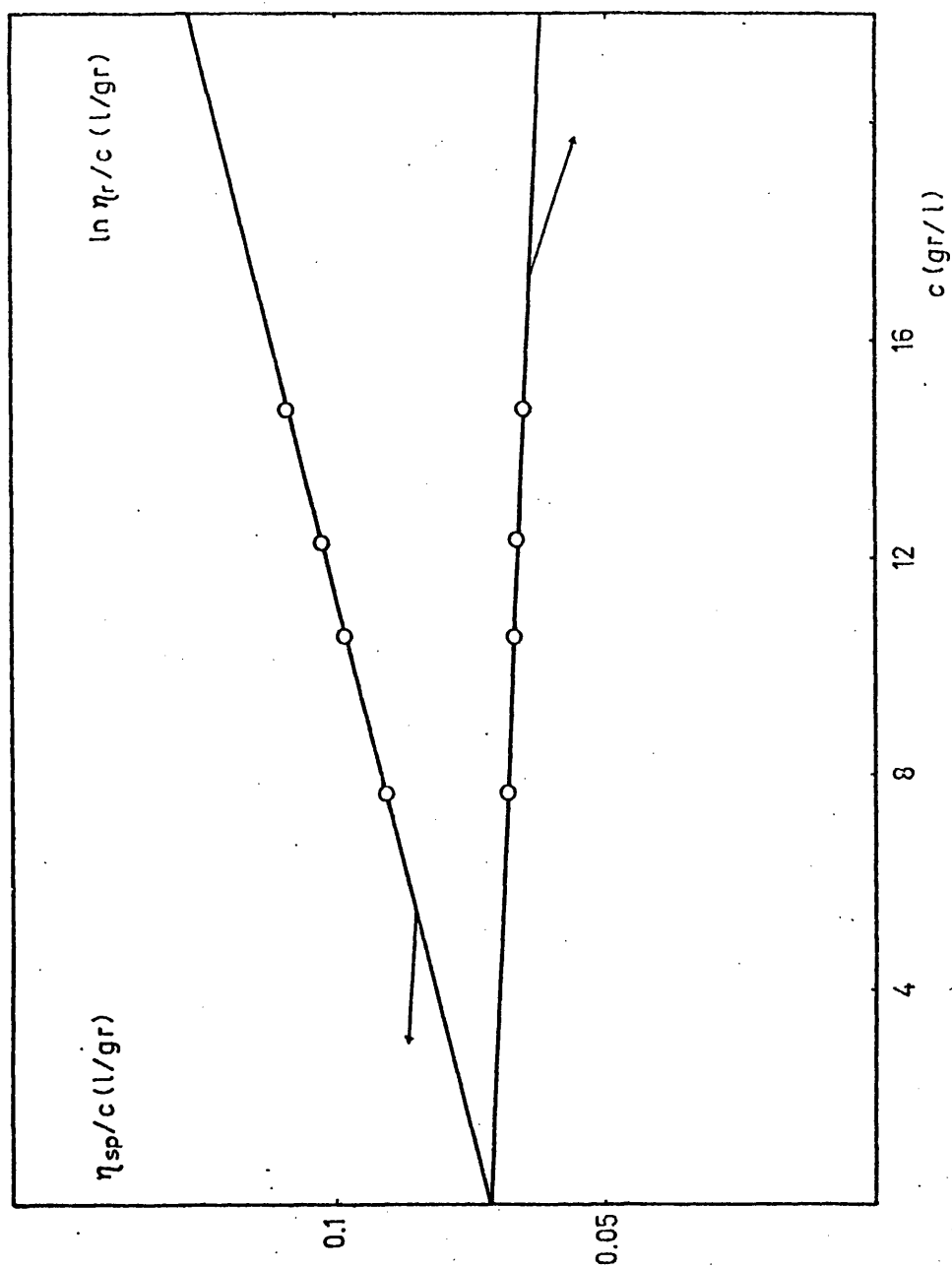


Fig. III-4: Cálculo de la viscosidad intrínseca de una disolución de PDDL en clorobenceno

donde  $K$  y  $a$  son constantes para cada par polímero-disolvente a cada temperatura, en un gran intervalo de pesos moleculares, y  $M_v$  es el peso molecular promedio viscoso.

De los valores de viscosidad intrínseca y de los pesos moleculares promedios en número de cada fracción, se ha establecido la ecuación viscosimétrica por simple representación del  $\log [\eta]$  frente al  $\log \bar{M}_n$ , como muestra la figura III-5, a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen se han obtenido los valores de  $a$  y  $K$ , correspondiendo estos valores a  $0,63$  y  $6,8 \cdot 10^{-2}$  ml/gr respectivamente.

Con estas consideraciones y teniendo en cuenta que se han tomado las fracciones de  $\bar{M}_n$  superiores a 10000 para las cuales se cumple esta relación, la ecuación viscosimétrica para poli(1,3-dioxolano) en clorobenceno tiene la forma:

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}_v^{0,63}$$

El valor de  $K$  es inferior al reportado por Pravikova y col. (24),  $20 \cdot 10^{-2}$  ml/gr y el de  $a$ , ligeramente superior al obtenido por estos autores,  $0,5$ , mediante medidas de pesos moleculares promedios en peso por técnicas de dispersión de luz.

### III-2b.- DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN EN EQUILIBRIO

La temperatura de fusión en equilibrio se calculó según la ecuación de Flory (III-8) por extrapolación de la recta  $T_c$  frente a  $T_m$ , correspondiente a la fracción de más alto peso molecular, a la recta  $T_c = T_m$ . Los valores de la temperatura de fusión se calcularon a baja cristalinidad (10% de transformación) y a transformación total, para cinco fracciones en un intervalo de pesos moleculares de 8000 a 120000. El análisis dilatométrico de las temperaturas de fusión se realizó después de cristalización isotérmica (de la forma que se expone en el capítulo IV) a las temperaturas más elevadas posibles, en las que podía seguirse la cristalización



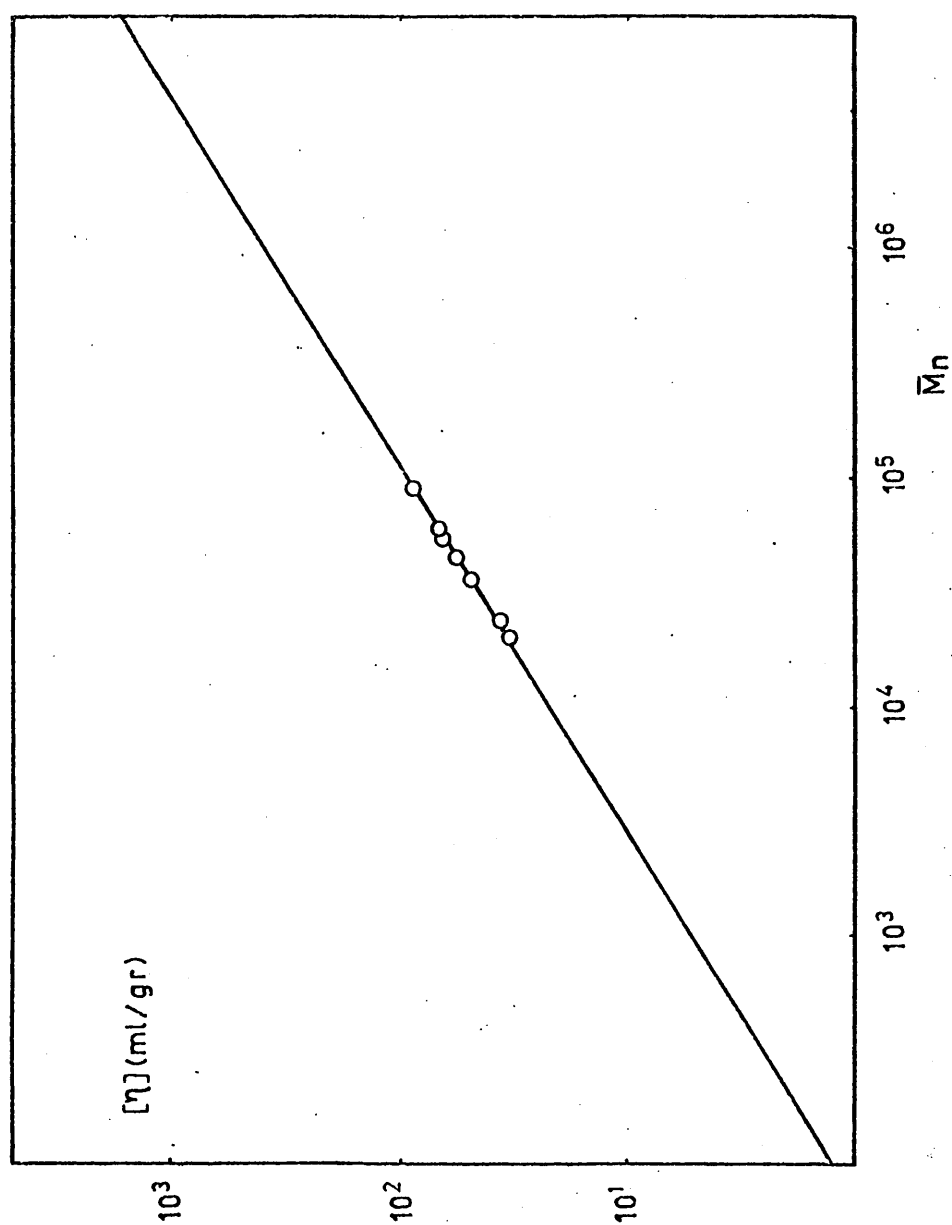


Fig. III-5: Representación doble logarítmica de  $[\eta]$  frente a  $\bar{M}_n$  para distintas fracciones de PDOL

en tiempos razonables.

La velocidad de calentamiento fue de  $1^{\circ}\text{C}$  por día en las primeras etapas de la fusión y se redujo posteriormente llegando a velocidades del orden de  $0,2^{\circ}\text{C}$  cada 10 horas en las proximidades de la temperatura de fusión ( $T_m$ ).

En la tabla III-2 se da la relación de las dos temperaturas - de fusión obtenidas, a cada temperatura de cristalización ( $T_c$ ), para baja cristalinidad y a transformación total, para las fracciones de PDOL objeto de estudio.

Las figuras III-6 y III-7 son un ejemplo de la determinación de  $T_m$  en función de  $T_c$  a baja cristalinidad y las figuras III-8 y III-9 corresponden a la determinación de la temperatura de fusión de las mismas fracciones a transformación total.

En la figura III-10 se ha representado la extrapolación de -- las temperaturas de fusión a la recta  $T_c = T_m$  para todas las fracciones. De ella se deduce un valor para la temperatura de fusión - en equilibrio ( $T_m^0$ ) de  $366^{\circ}\text{K}$ .

### III-2c.- DETERMINACION DE LA ENTALPIA DE FUSION

La determinación de la entalpía de fusión correspondiente a una muestra 100% cristalina se ha realizado mediante técnicas de ATD y en función de la depresión de la temperatura de fusión que - experimentan mezclas polímero-diluyente, según la ecuación III-9.

Se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrida Dupont-900 que registra el suministro energético, necesario para mantener ambas muestras (referencia y problema) a la misma temperatura, en función de la temperatura (25).

El estudio se ha realizado con dos diluyentes: decalina y tetralina y la fracción de PDOL de  $\bar{M}_n$ : 120000, en un intervalo de -- concentraciones comprendida entre 0,10 y 0,70 en fracción en volumen de diluyente.

La preparación de las mezclas se realizó de forma similar a la desarrollada en trabajos anteriores (26,27), y a partir de los

TABLA III-2

10% de transformación

transformación total

Fracción	1ª fusión		2ª fusión		$T_c(^{\circ}C)$	1ª fusión		2ª fusión	
	$T_c(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$		$T_m(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$
PDOL-1' $\overline{M}_n:120000$	35	51,0	63,4						
	36	50,4	63,9		35	48,5		63,5	
	39	50,0	65,4		37	49,4		64,5	
	40	51,6	66,0		40	51,0		66,6	
	41	52,4	67,1						
PDOL-1 $\overline{M}_n:60000$	35	49,2	62,2		33	46,0		61,8	
	37	50,0	63,0		35	46,8		62,8	
	38	50,2	63,5		37	48,8		63,8	
	41	51,0	64,3						
PDOL-7 $\overline{M}_n:25400$	31	46,4	60,0		31	38,4		60,4	
	35	48,2	61,6		33	43,0		61,2	
	36	48,6	62,2		36	44,0		62,4	
	37	48,8	63,0						
PDOL-10 $\overline{M}_n:12600$	32	46,8	60,0		30	38,6		59,0	
	34	47,4	60,6		32	38,8		60,2	
	37	47,2	61,6		34	40,2		61,3	
PDOL-13 $\overline{M}_n:8800$	30	44,6	58,8						
	33	46,4	59,7		33	38		60,8	
	35	47,0	60,3		36	41		62,0	
	37	47,0	63,2		37	42,0		63,8	

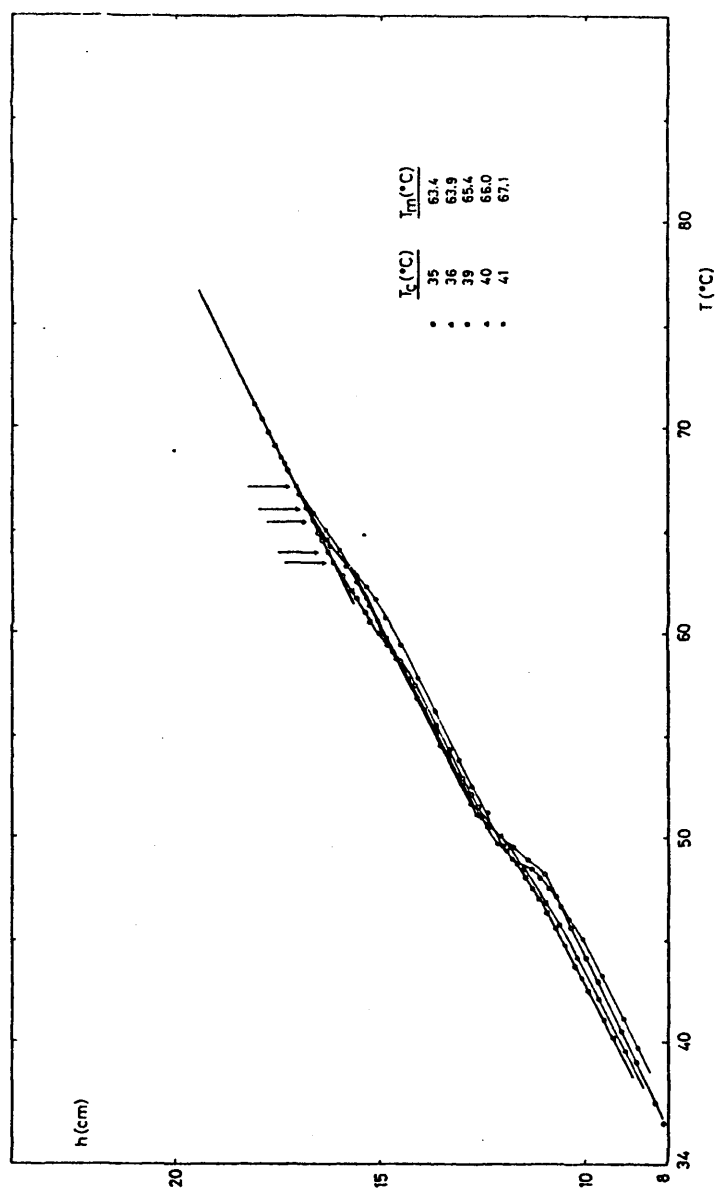


Fig. III-6: Determinación de la temperatura de fusión al 10% de transformación para las temperaturas de cristalización indicadas.  $\bar{M}_n$ : 120000

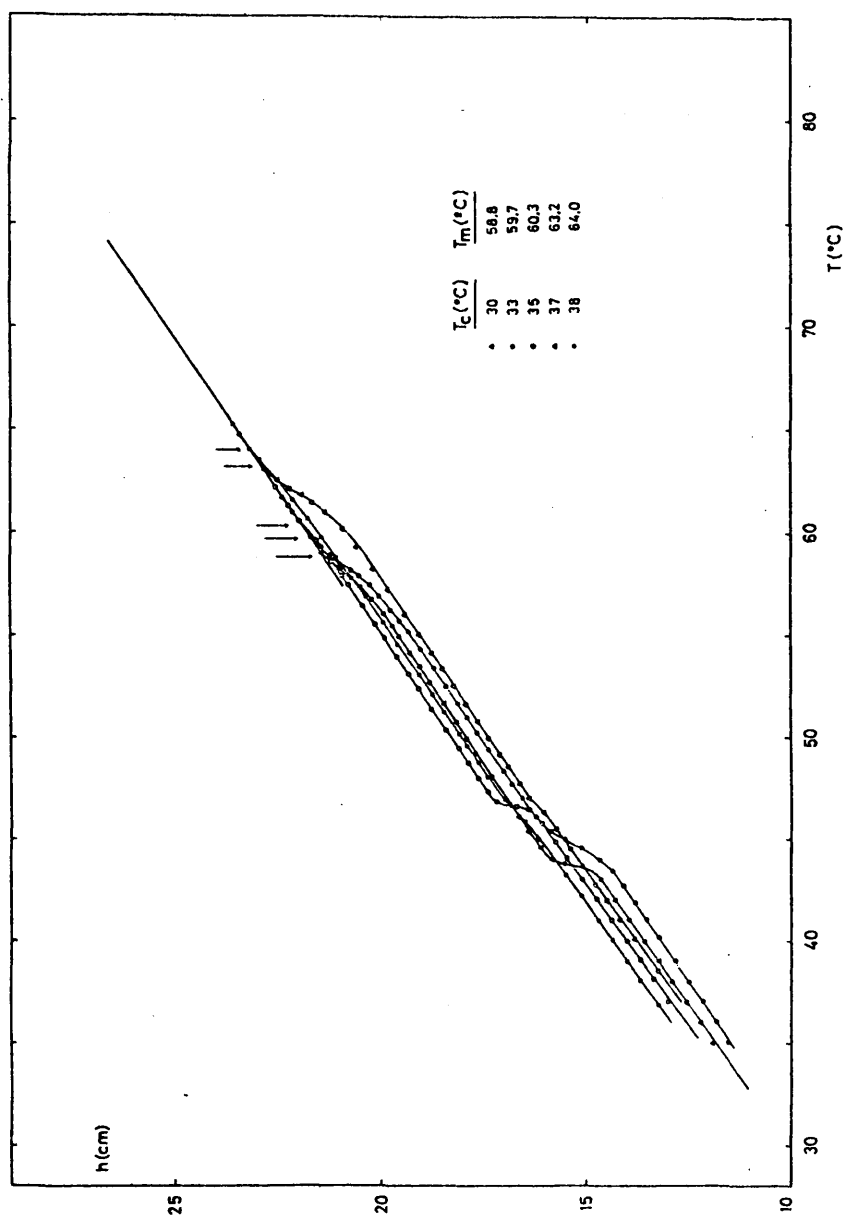


Fig. III-7: Determinación de la temperatura de fusión al 10% de transformación para las temperaturas de cristalización indicadas.  $\bar{M}_n$ : 8800

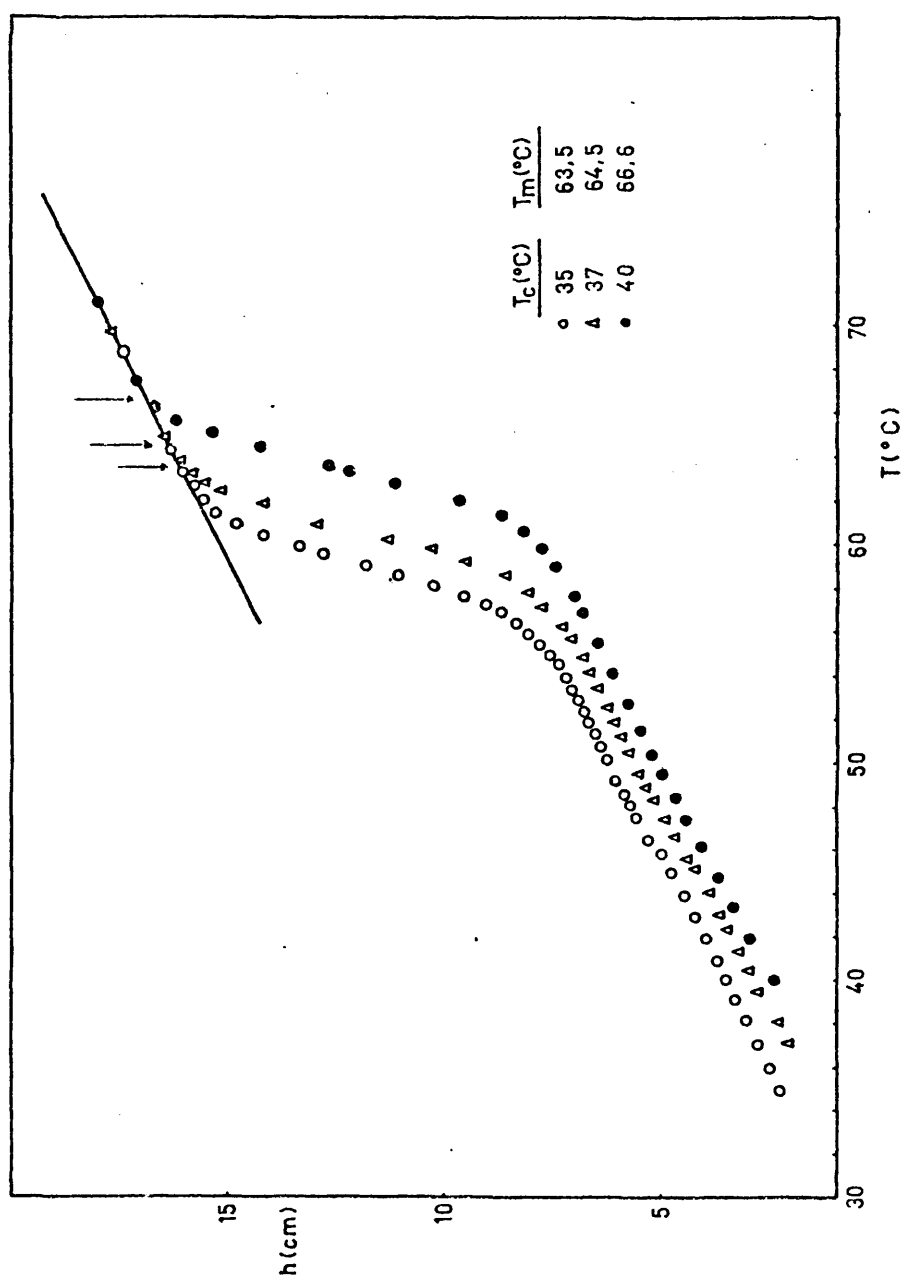


Fig.III-8: Determinación de la temperatura de fusión a transformación total para las temperaturas de cristalización indicadas.  $\bar{M}_n$ : 120000

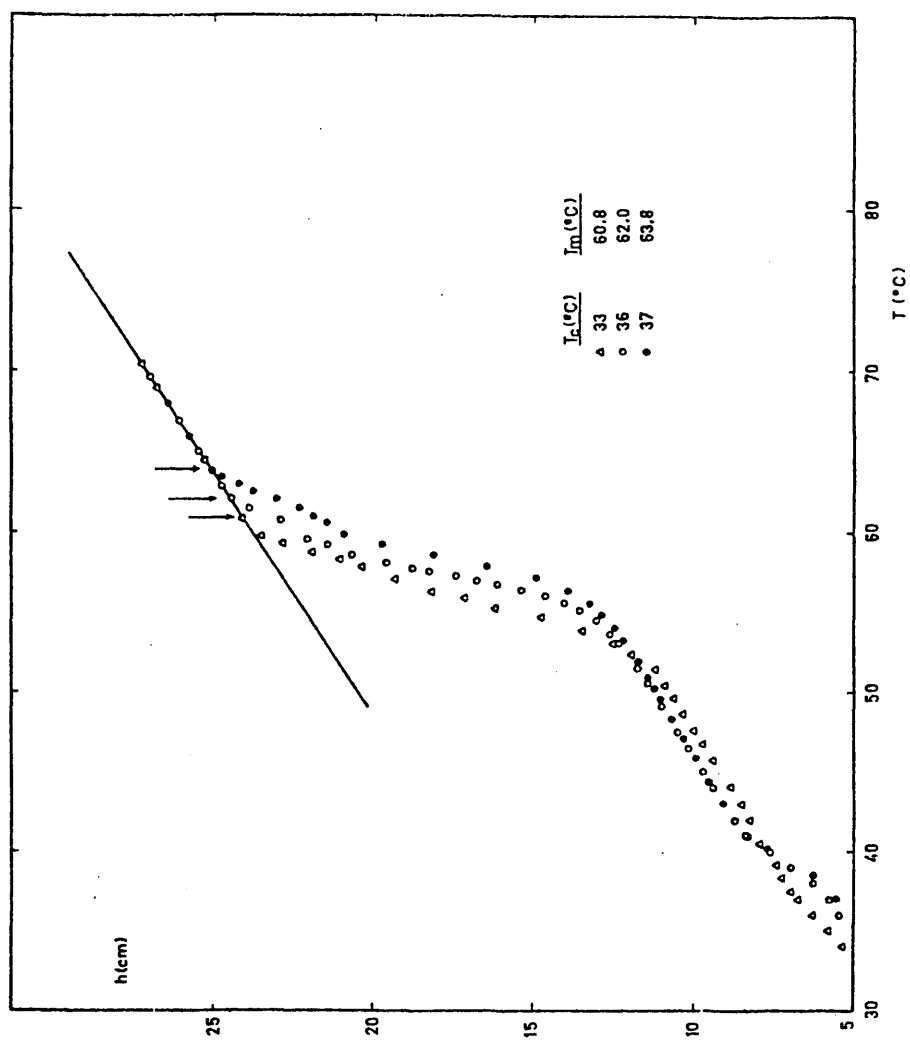


Fig. III-9: Determinación de la temperatura de fusión a transformación total para las temperaturas de cristalización indicadas.  $\bar{M}_n$ : 8800

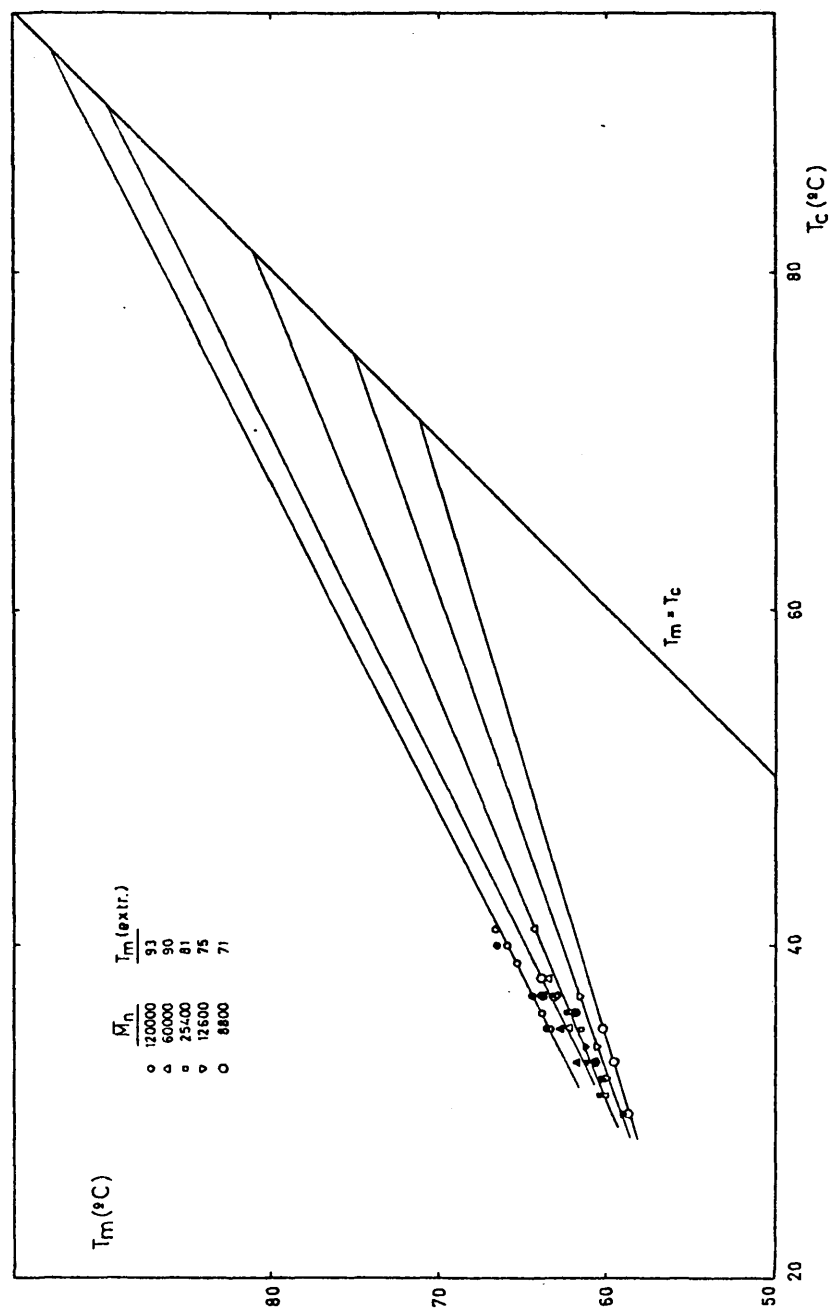


Fig. III-10: Temperaturas de fusión después de cristalización isotérmica de las fracciones de PDOL indicadas. (● ▲ ▽ ○): 10% de transformación; (● ▲ ▽ ●): transformación total



valores de fusión obtenidos, se representó la ecuación III-9. La figura III-11 muestra esta representación para ambos diluyentes y de la ordenada en el origen se dedujo el valor de la entalpía de fusión del sistema 100% cristalino.

#### III-2d.- DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

La determinación de la temperatura de transición vítrea - de muestras fraccionadas de PDOL, en función de su peso molecular, se realizó mediante calorimetría diferencial. Las medidas se realizaron en un calorímetro diferencial Dupont-900, con fracciones en un intervalo de pesos moleculares de 6000 a 120000, y la técnica operativa fue la siguiente: se llenaron las cápsulas con un filme, previamente preparado, de cada una de las fracciones y posteriormente se procedió a su fusión. Una vez fundida la correspondiente muestra, se introdujo rápidamente en nitrógeno líquido, con el fin de evitar una posible cristalización, y se procedió al análisis, - una vez enfriado el bloque de los portamuestras y termopares a una temperatura de  $-120^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

La figura III-12 es un ejemplo de la determinación de la  $T_g$  - de una muestra de PDOL de  $\bar{M}_n$ : 12600; en ella se observa también el correspondiente pico exotérmico de cristalización así como el endotérmico perteneciente a la fusión de la muestra.

En la tabla III-3, se dan los valores de  $T_g$ ,  $T_c$  y  $T_m$  obtenidos por calorimetría. No obstante, los valores de  $T_m$  se han obtenido por dilatometría, ya que por este último método se sometieron - las muestras a velocidades de calentamiento más pequeñas.

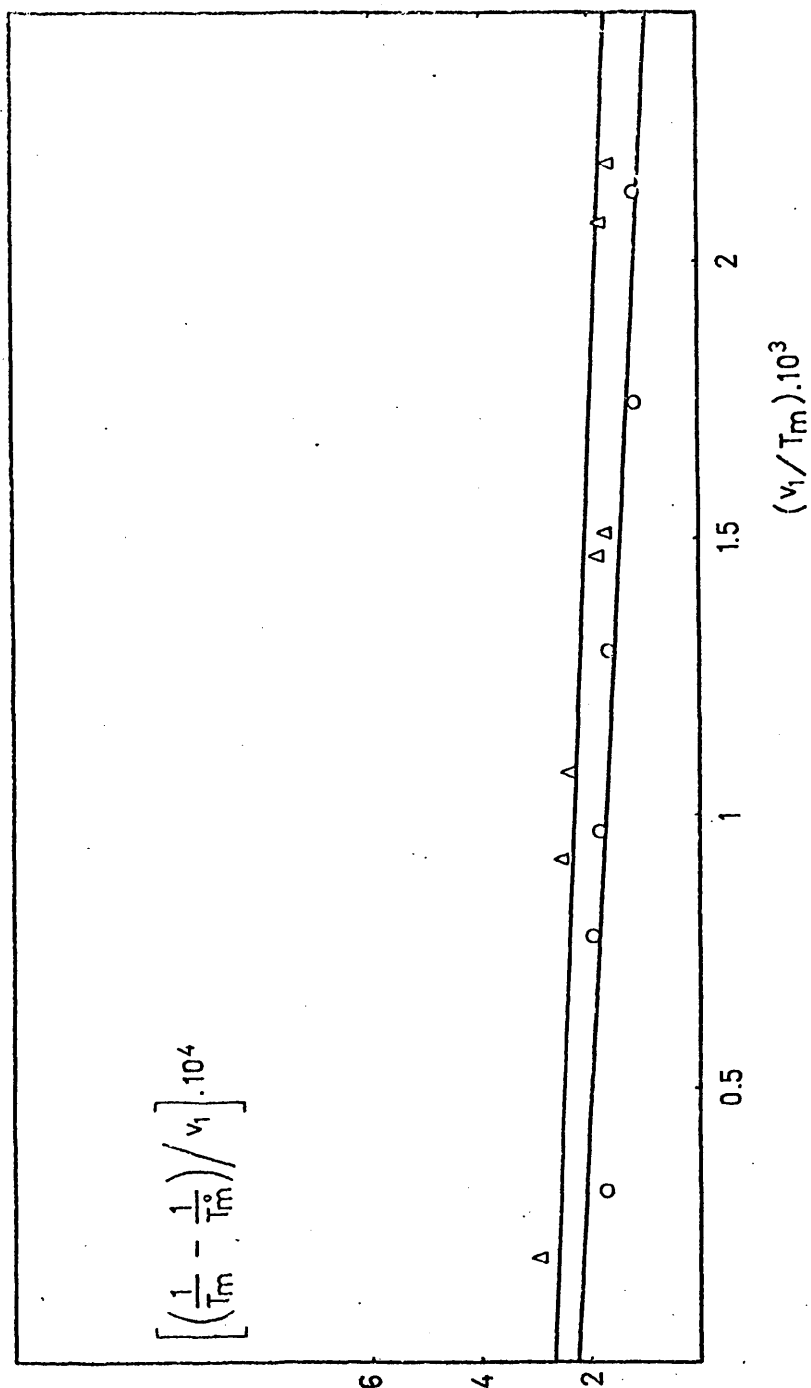


Fig. III-11: Determinación de la entalpía de fusión del PDOL 100% cristalino.

Disolventes (o): decalina; ( $\Delta$ ): tetralina

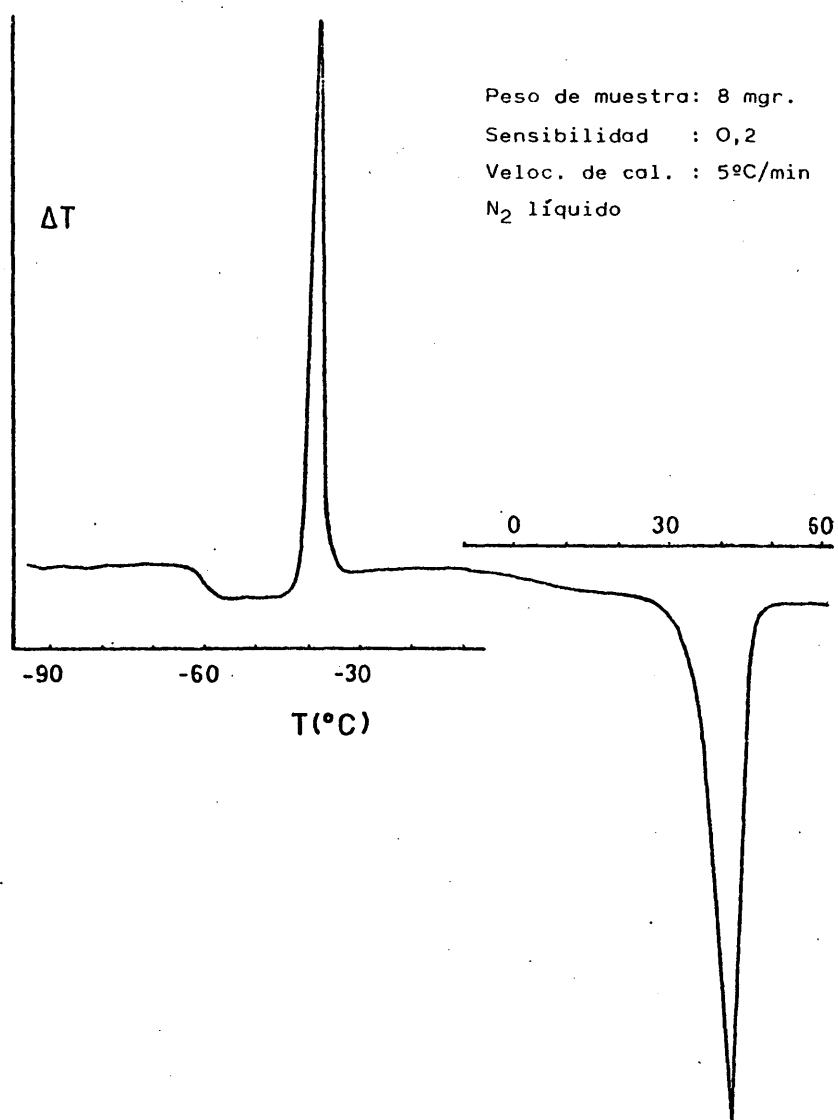


Fig. III-12: Transiciones térmicas para PDOL,  $\overline{M}_n$ : 12600

TABLA III-3

Fracción	$\bar{M}_n$	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
PDOL-1'	120000	-62,5	-37	45,5
PDOL-2'	90300	-62,65	-37,8	45,8
PDOL-1	60000	-65,8	-38	44,5
PDOL-3	46000	-65	-41,8	44,5
PDOL-5	35000	-64,2	-41	44
PDOL-6	29000	-64,7	-37	43
PDOL-7	25400	-64,1	-37,4	45,5
PDOL-8	24600	-64,2	-38	43,8
PDOL-9	21300	-64,3	-37,8	43,5
PDOL-10	12600	-65,5	-41	43
PDOL-12	9000	-65,2	-40,4	43,8
PDOL-13	8760	-66,2	-40,7	42,6
PDOL-14	8400	-66,7	-41	42,8
PDOL-16	6300	-67,7	-39,8	41,2

### III-3.- RESULTADOS Y DISCUSION

Antes de analizar nuestros resultados experimentales sobre -- las transiciones térmicas del PDOL, es necesario hacer unas consideraciones previas sobre las modificaciones cristalinas de este polímero y la posibilidad de la determinación de la transición vítrea del mismo.

Estudios previos realizados por Sasaky y col. (28,29) han --- puesto en evidencia la presencia de tres modificaciones cristalin-- nas y han determinado las dimensiones de dos de ellas. La modificación II, obtenida por estos autores después de cristalización a -- temperatura ambiente a partir del fundido, cristaliza en el sistema ortorómbico y contiene cuatro moléculas por celdilla unidad, de dimensiones  $a = 9,07 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,79 \text{ \AA}$  y  $c = 9,85 \text{ \AA}$  correspondientes - al grupo espacial  $P_{bcg} - D_{2h}$  (30) y posee una densidad del cristal de  $1,41 \text{ gr/cm}^3$ . Por otra parte, la modificación III fue obtenida - por subenfriamiento rápido del polímero fundido a  $-45^\circ\text{C}$  y poste--- rior calentamiento a temperaturas del orden de  $35$  o  $45^\circ\text{C}$ ; cristali- za en el sistema hexagonal con tres moléculas por celdilla unidad y posee una densidad del cristal ligeramente inferior,  $1,33 \text{ gr/cm}^3$ , sus dimensiones son  $a = b = 8,07 \text{ \AA}$ ,  $c = 29,5 \text{ \AA}$  y  $\gamma = 120^\circ$ . La modi- ficación I fue obtenida a partir de la II por deformación de esta última a temperatura ambiente.

Geil también ha reportado diferentes estructuras cristalinas para las dos fases ópticas del PDOL (31).

Este hecho implica la existencia de tres temperaturas de tran- sición, habiendo sido reportadas las temperaturas de fusión de la modificación II ( $59^\circ\text{C}$ ) y de la III ( $63^\circ\text{C}$ ) (32). Ahora bien, estos valores, así como los reportados por Sasaky y col. (29), son sólo aproximaciones puesto que la temperatura de fusión depende de las condiciones de cristalización a que han sido sometidas las mues--- tras, aumentando con la disminución del subenfriamiento.

Estos análisis se han realizado fundamentalmente sobre políme- ros no fraccionados o pobremente fraccionados y en condiciones en

que la cristalización isotérmica está lejos de alcanzar el equilibrio termodinámico, por lo que las temperaturas de fusión obtenidas son inferiores a las que realmente corresponden al sistema.

Es evidente que, como condición previa al análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización, se hace necesaria la determinación de la temperatura y entalpía de fusión en equilibrio del sistema 100% cristalino. No ha sido posible, hasta el momento, la determinación directa de estos dos parámetros, por lo que han de utilizarse métodos de extrapolación para el cálculo de la temperatura de fusión en equilibrio cuando se conoce la relación  $T_m - T_c$  para el sistema en condiciones de bajos subenfriamientos, y, por tanto, en condiciones próximas al equilibrio.

Para ello, hemos considerado que la forma más estable y, por tanto, la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico, ha de obtenerse después de cristalización a los más bajos subenfriamientos y corresponde a la modificación III, si se estipulan las condiciones anteriores de cristalización isotérmica.

Aunque se comentará más ampliamente en el apartado de morfología correspondiente al capítulo IV, hemos de señalar que las muestras subenfriadas rápidamente en  $N_2$  líquido presentan una morfología típicamente esferulítica cuando son analizadas por dispersión de luz; ahora bien, al elevar la temperatura de cristalización, es decir, al disminuir el subenfriamiento, existe un intervalo de temperaturas donde aparecen estructuras intermedias entre esferulitas y hedritas, estructuras que se aproximan más a la típicamente hedrítica a subenfriamientos muy bajos.

Es a esta última estructura a la que corresponde la temperatura de fusión más alta y por tanto la temperatura de fusión en equilibrio necesaria para el análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización, y es por ello, la temperatura a la que nos referiremos en la discusión que sigue sobre la determinación de la temperatura de fusión en equilibrio.

La técnica experimental más adecuada para la determinación de transiciones térmicas corresponde a la dilatometría, técnica que -

permite la obtención de velocidades de calentamiento muy pequeñas y condiciones termodinámicas próximas al equilibrio después de --- cristalización isotérmica a los subenfriamientos más bajos posi--- bles, tal como se detallará en el capítulo IV.

En el análisis dilatométrico de las temperaturas de fusión, - se han obtenido dos intervalos de transición, de los cuales, uno - de ellos es más marcado y corresponde a la temperatura de fusión - más alta.

En las figuras III-6 a III-9 se muestra a título de ejemplo - la fusión dilatométrica de las fracciones correspondientes a los - pesos moleculares 120000 y 8800. Las temperaturas, tanto las co--- rrespondientes a la primera como a la segunda fusión, después de - cristalización isotérmica de las muestras a las temperaturas de -- cristalización indicadas, a bajos y altos grados de cristalinidad, son función del peso molecular y de la temperatura de cristaliza-- ción. La tabla III-2 recoge las temperaturas de fusión obtenidas.

Antes de comenzar la determinación de la temperatura de fu--- sión en equilibrio, es necesario resaltar que las curvas de fusión presentan una variación del volumen específico en función de la -- temperatura, con aparición de una transición en un intervalo de -- temperaturas comprendido entre 40 y 50°C. Esta temperatura de tran- sición es también función de la temperatura de cristalización y -- del peso molecular y los valores encontrados se recogen en la ta-- bla III-2.

De los análisis cristalográficos realizados por Sasaki y col. (28,29), se deduce que esta temperatura de transición cristal-cris- tal corresponde a dos estructuras cristalinas distintas, hexagonal y ortorómbica, denominadas modificación III y II respectivamente, - siendo más estable la modificación II. Aunque no es el propósito - de este trabajo la determinación del análisis de esta temperatura, se volverá a comentar en el análisis correspondiente a la morfolog- ía del capítulo IV.

De la figura III-13 se deduce que la variación de las tempera- turas de fusión, obtenidas a diversas temperaturas de cristaliza--

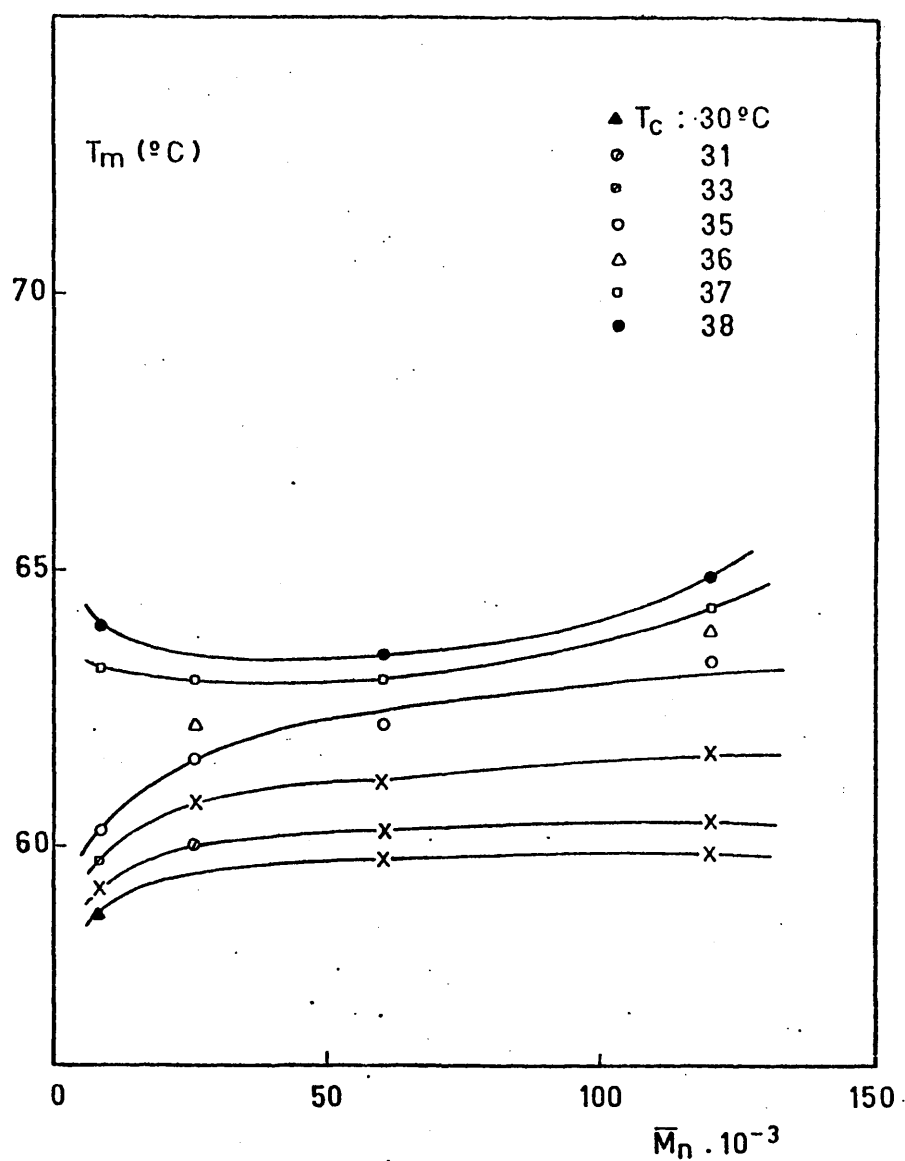


Fig. III-13: Representación de las temperaturas de fusión, obtenidas a las temperaturas de cristalización indicadas, frente al peso molecular.

x: Datos obtenidos directamente de la figura III-10.



ción, es importante hasta un peso molecular aproximado de 30000 a partir del cual la temperatura de fusión permanece prácticamente constante. Este es un hecho general en polímeros como consecuencia de variaciones en la contribución de los grupos terminales del polímero, tal como ha sido descrito teóricamente en el apartado III-1.

La determinación de la  $T_m^0$  requiere, según se comentó en el anterior apartado, la extrapolación de las relaciones experimentales  $T_m \rightarrow T_c$  a la recta  $T_m = T_c$ . Cuando esta extrapolación se realiza a conversiones totales, es decir, a cristalización total del sistema, está implícito en dicha extrapolación el asumir la igualdad de las energías interfaciales y tamaños del cristal maduro y del núcleo inicialmente formado. Realmente esta extrapolación, como fue demostrado por Gopalan y Mandelkern (7), debe realizarse a bajos grados de cristalización donde las complicaciones inherentes al crecimiento del núcleo han sido evitadas. La extrapolación a bajos grados de cristalinidad conduce, en otros sistemas (34-36), a temperaturas de fusión en equilibrio relativamente más altas. Este ha sido el método adoptado y por ello, se han realizado las fusiones a bajos grados de conversión del sistema, es decir, a cristalinidades del orden del 10% y sin subenfriamiento posterior.

Los valores obtenidos, según el método de extrapolación anteriormente citado, representados en la figura III-10 y recogidos en la tabla III-4 para bajos grados de conversión y a transformación total, son prácticamente iguales para las fracciones de pesos moleculares superiores a 50000 y ligeramente inferiores para las de pesos moleculares más bajos, en el intervalo de temperaturas de cristalización en que han sido medidas.

Más significativo es el caso de la fracción de  $\bar{M}_n$ : 8800 donde las temperaturas de fusión medidas a bajos grados de cristalinidad son, en principio, inferiores a las que se obtienen a alta conversión. Este hecho es contrario a los datos reportados para polietileno (37) y otros poliéteres (34,35,38) en los que en todos los casos se han obtenido valores de la temperatura de fusión, a bajos -

TABLA III-4

(Temperaturas de fusión extrapoladas a la recta  $T_m = T_c$ )

Fracción	10% de transformación $T_m(^{\circ}\text{C})$	transformación total $T_m(^{\circ}\text{C})$
PDOL-1' $\bar{M}_n: 120000$	93	93
PDOL-1 $\bar{M}_n: 60000$	88	90
PDOL-7 $\bar{M}_n: 25400$	80	82
PDOL-10 $\bar{M}_n: 12600$	75	77
PDOL-13 $\bar{M}_n: 8800$	71	78

grados de conversión, superiores a los obtenidos a alta cristalinidad. Sin embargo, para POE ocurre un hecho análogo en las fracciones de bajos pesos moleculares y hasta una temperatura de cristalización determinada, a partir de la cual las temperaturas de fusión aumentan considerablemente (39).

De la relación entre  $T_m$  y  $T_c$  (figura III-10) se obtienen líneas rectas de pendiente 0,5 para las fracciones de mayor peso molecular y con pendientes inferiores para las de pesos moleculares más bajos, como establece la teoría.

En cualquier caso, para la fracción de mayor peso molecular, los valores extrapolados a la recta  $T_m = T_c$  conducen, tanto para alta como para baja conversión, a una  $T_m^0$  de 93°C, por lo que puede estimarse un valor ligeramente superior para el caso de peso molecular infinito.

La figura III-14 recoge la variación de las temperaturas de fusión en equilibrio para las distintas fracciones estudiadas, en función del peso molecular. Para la fracción de  $\bar{M}_n$ : 8800 se ha tomado el valor extrapolado a baja cristalinidad.

El valor de  $T_m^0 = 93^\circ\text{C}$  es intermedio entre los valores reportados para la temperatura de fusión en equilibrio del polióxido de etileno, 76°C (39-41) y la del polióxido de metileno, 206°C aproximadamente (42), como era de esperar si se supone al poli(1,3-dioxolano) como copolímero idealmente alternante de polióxido de etileno y polióxido de metileno.

Por otra parte, se ha determinado la entalpía de fusión de este polímero, parámetro fundamental para el análisis de la cristalización y del coeficiente de temperatura en la cristalización polimérica. El método de determinación experimental seguido, fue la de presión de la temperatura de fusión en presencia de diluyentes. Se han medido las temperaturas de fusión de una fracción de  $\bar{M}_n$ : ----- 120000, en concentraciones comprendidas entre 0,10 y 0,70 en fracción en volumen de diluyente. Se han elegido diluyentes no polares y con puntos de ebullición muy superiores a la temperatura de fu--

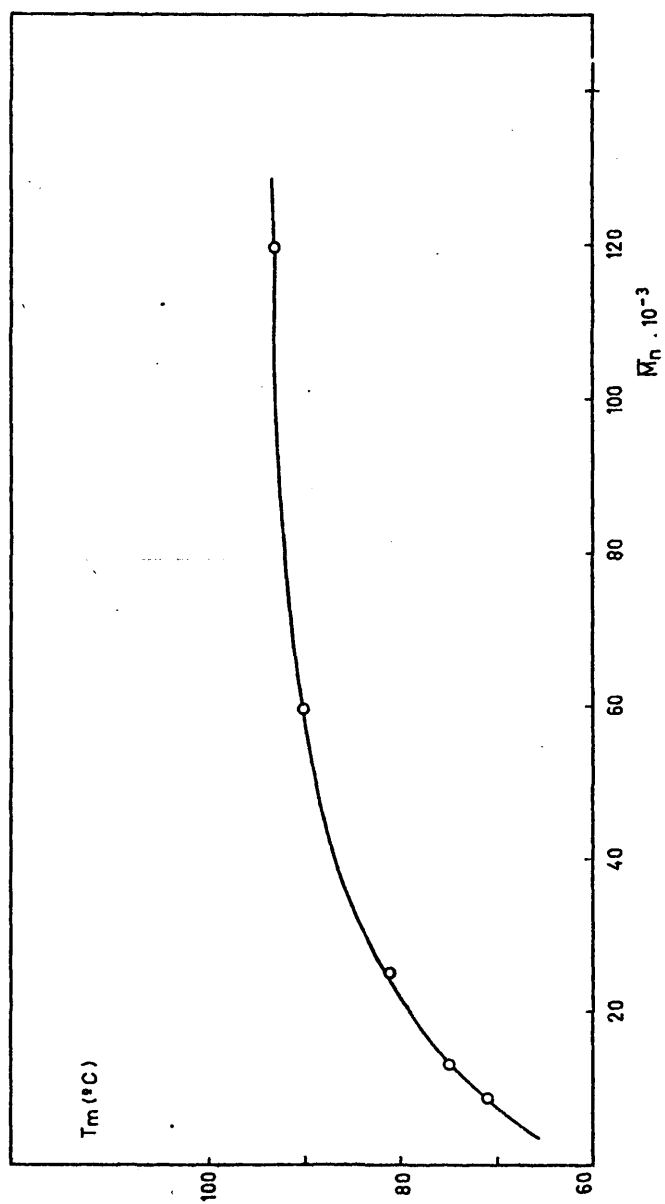


Fig. III-14: Representación de las temperaturas de fusión (valores extrapolados a la recta  $T_m = T_c$ ) en función del peso molecular.  
 $\bar{M}_n$ : 8800, valor extrapolado a baja cristalinidad

si3n del pol3mero; decalina ( $p_g$ : 195°C) y tetralina ( $p_g$ : 207°C).

La representaci3n de  $(1/T_m - 1/T_m^0)/v_1$  frente a  $v_1/T_m$ , seg3n la ecuaci3n III-9, conduce a dos l3neas rectas, cuyo valor extrapolado a  $v_1/T_m = 0$  permite obtener la entalp3a de fusi3n, obteni3ndose un valor medio de 3700 cal/mol. Este valor coincide satisfactoriamente con el reportado anteriormente por Clegg y Melia (43).

Del valor de la pendiente de las rectas ( $V_u B / \Delta H_u$ ) puede determinarse el valor de la densidad de energ3a de interacci3n para el par pol3mero-diluyente; correspondiendo dichos valores a -3,4 cal/cm<sup>3</sup> para tetralina y a -2,6 cal/cm<sup>3</sup> para decalina.

La entrop3a de fusi3n del sistema puede calcularse a partir de los valores de la entalp3a de fusi3n del sistema 100% cristalino y de la temperatura de fusi3n en equilibrio termodinámico, correspondiendo a un valor medio de 11,4 cal/°C por enlace de CH<sub>2</sub>.

Como análisis comparativo, la tabla III-5 recoge los valores de la temperatura de transici3n vítrea y de las temperaturas, entalp3as y entrop3as de fusi3n en equilibrio así como sus configuraciones estructurales para PDOL, POM y POE. Es de notar los altos valores obtenidos para la entalp3a de fusi3n en equilibrio termodinámico del PDOL. La entrop3a de fusi3n se ha calculado de la relaci3n entre  $\Delta H_u$  y  $T_m^0$ .

La gran importancia del conocimiento de la temperatura de transici3n vítrea de los pol3meros semicristalinos es un hecho generalizado. Por una parte, es punto de referencia en el estudio de la reología de los diferentes pol3meros en sus estados correspondientes y por otra permite el estudio del mecanismo molecular de la formaci3n vítrea.

Los relativamente bajos grados de cristalinidad obtenidos para el PDOL de  $\bar{M}_n$ : 120000 (50%) nos han permitido obtener informaci3n acerca de la temperatura de transici3n vítrea por simples métodos experimentales de rápido subenfriamiento a temperaturas muy inferiores a la  $T_g$  del sistema. Esta técnica solo puede llevarse a cabo en pol3meros semicristalinos con temperaturas de fusi3n rela-

TABLA III-5

(Propiedades térmicas en PDDL, POE y POM)

Polímero	$T_g$ (°K)	$T_m^0$ (°C)	$\Delta H_u$ (cal/mol)	$\Delta S_u$ (cal/mol °K)	conformación estructural
POM	191 (50)	206 (50)	2300 (50)	4,7 (50)	(g <sup>±</sup> , g <sup>±</sup> , g <sup>±</sup> ,.....)
POE	232 (50)	76 (50)	2000 (50)	5,7 (50)	(t, g <sup>±</sup> , t)
PDDL	210	93	3700	10,1	(g <sup>±</sup> , t, g <sup>±</sup> , t, g <sup>±</sup> )

tivamente bajas y que alcancen bajos grados de cristalinidad, tales como poliéteres, poliformales,.....etc (44,45). Sin embargo, - existen muchas controversias en el valor de la  $T_g$  del polietileno debido a que, por la alta cristalinidad alcanzada a relativamente bajas temperaturas de cristalización, no es posible la determinación experimental de este parámetro, debiendo recurrir a métodos - de extrapolación (46-48).

En nuestro caso, las medidas calorimétricas de las  $T_g$  en el - sistema subenfriado en  $N_2$  líquido, muestran un cambio apreciable - en la variación de calor a una temperatura perfectamente determinada (fig. III-12). Los valores obtenidos se recogen en la tabla III -3. Estos valores son función del peso molecular y si se considera al PDOL como un copolímero idealmente alternante de POE y POM, la temperatura de transición vítrea así como la rigidez o flexibilidad relativas, serán intermedias entre las de los dos homopolímeros correspondientes.

Una de las muchas ecuaciones desarrolladas para el cálculo de la  $T_g$  de un copolímero en relación con la composición de los respectivos homopolímeros, es la ecuación de Fox (49):

$$\frac{1}{T_{gC}} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \quad (\text{III-19})$$

en la que  $T_{gC}$  es la temperatura de transición vítrea del copolímero,  $w_A$  y  $w_B$  son las fracciones en peso de las dos unidades monoméricas A y B, y  $T_{gA}$  y  $T_{gB}$  son las  $T_g$  de los dos homopolímeros puros.

Tomando para el POE una  $T_g$  de 232°K y para el POM de 191°K -- (50), se obtiene un valor para la  $T_g$  del PDOL del orden de 213°K, - muy similar al obtenido experimentalmente, lo que supone la validez de la ecuación de Fox para este polímero.

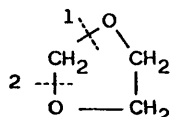
El análisis de la temperatura de transición vítrea en función del peso molecular, según las ecuaciones de Fox-Flory, ecuación -- III-12 y de Somanzsky y Patterson, ecuación III-13, conduce en ambos casos, a una  $T_g$  extrapolada para  $\bar{M}_n = 0$ , de -210°K (fig. III--

15 y III-16), valor que también coincide satisfactoriamente con el reportado por Clegg y Melia (43). De la observación directa de estas figuras, se deduce una pequeña variación de estos dos parámetros, variación debida, probablemente, a la compensación de dos efectos que actúan de forma opuesta sobre la  $T_g$ . Por una parte la temperatura de transición vítrea aumenta al aumentar la cristalinidad, pero por otra la cristalinidad disminuye al aumentar el peso molecular lo cual reincidentiría en una ligera disminución de la  $T_g$  para pesos moleculares altos y en un ligero aumento de la  $T_g$  para bajos pesos moleculares.

Por otra parte, el parámetro  $b/a$  de la ecuación de Somanzsky y Patterson, calculado a partir de la pendiente de la recta de la figura III-16, alcanza un valor de 1,82, lo cual representaría que la cadena de PDOL es de una cierta rigidez a pesar de poseer un grupo formal, rigidez que debemos atribuir a la disposición estructural de las unidades monoméricas dentro de la cadena.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos teóricamente mediante análisis configuracionales (28,51). La flexibilidad de una molécula, medida por su relación  $\langle r^2 \rangle_0/M$ , debe ser caracterizada por una contribución termodinámica que envuelve preferencias conformacionales puestas de manifiesto por las diferencias energéticas entre los estados rotacionales accesibles a las bandas de esqueleto, y por una contribución geométrica estructural la cual determina la extensión relativa de las distintas conformaciones que pueda adoptar la molécula. La anterior contribución puede ser expresada en términos de entropía configuracional o por análisis de la función de partición configuracional (52).

Los resultados de Riande y col. (51,53) sobre el estudio de momentos dipolares de poli(1,3-dioxolano) muestran claramente que la apertura del ciclo es por los enlaces 1 o 2 ya que tanto en un caso como en otro el resultado final es el copolímero alternante.





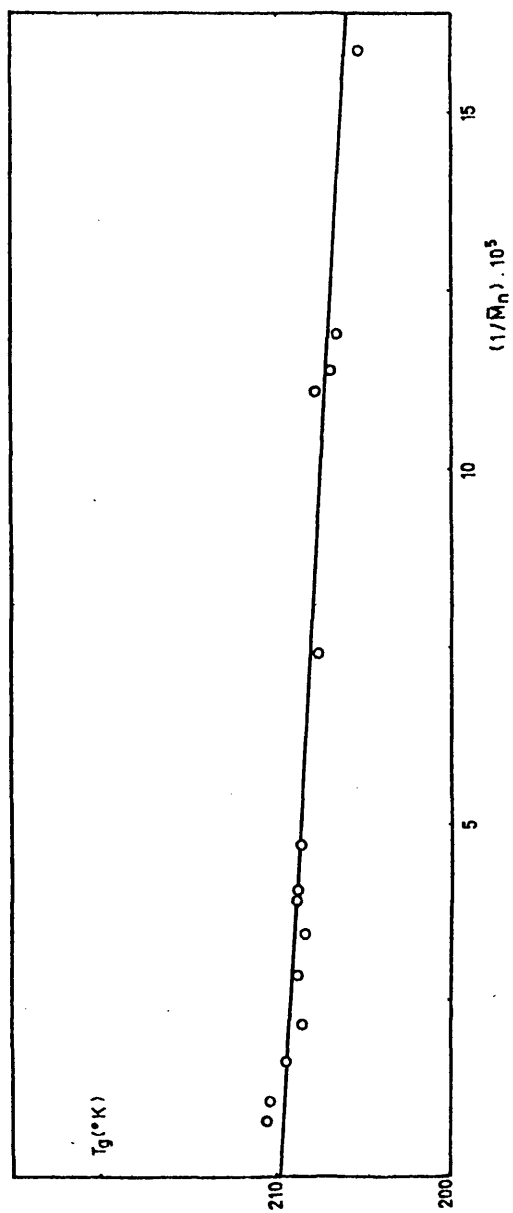


Fig. III-15: Determinación de  $T_g^{\infty}$  para PDOL según la ecuación de Fox-Flory

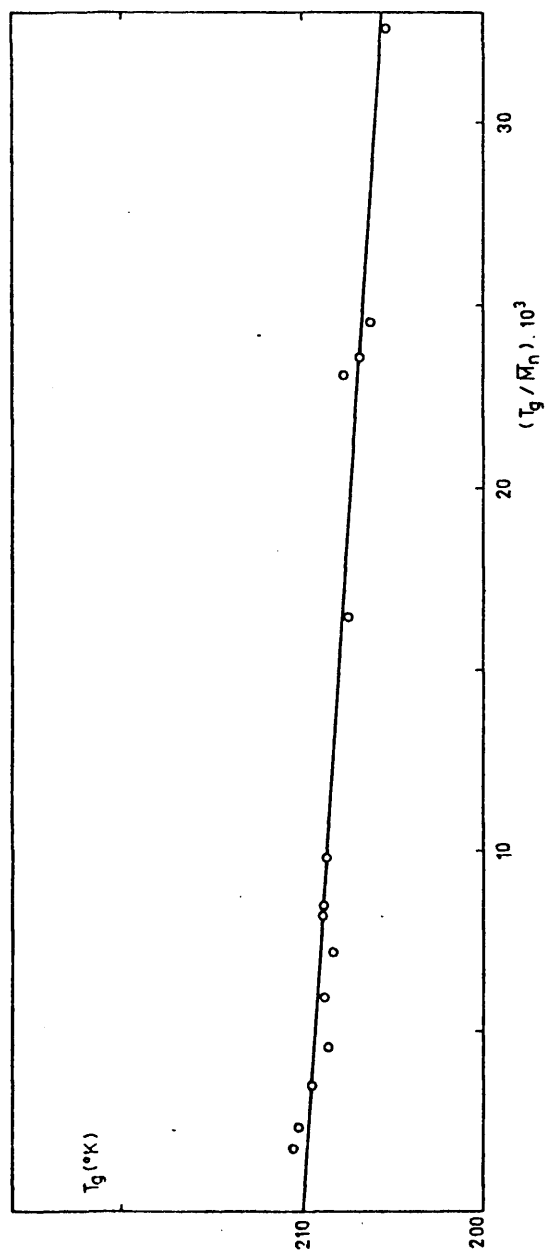
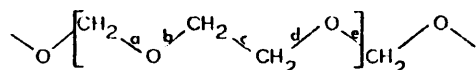


Fig. III-16: Determinación de  $T_g^\infty$  para PDOL según la ecuación propuesta por Somaznsky y Patterson

Así pues, considerando la cadena polimérica de la forma:



los enlaces b y d prefieren la conformación trans, el c prefiere la gauche y los a y e muestran una conformación gauche muy marcada, luego los análisis teóricos muestran que la conformación de energía intramolecular mínima tiene los estados rotacionales, ( $g^\pm, t, g^\pm, t, g^\pm$ ). Secuencias conformacionales similares son adoptadas por la modificación cristalina más estable de este polímero (54). Comparando la configuración del PDOL con la de sus homopolímeros de origen, POM ( $g^\pm, g^\pm, \dots$ ) y POE ( $t, g^\pm, t$ ), y teniendo en cuenta que el efecto de rigidez es la tendencia de los enlaces de una molécula a adoptar un determinado estado configuracional y siempre el mismo, podemos concluir diciendo que la flexibilidad y  $T_g$  teóricas del PDOL estarán comprendidas entre las del POM y del POE, lo que de hecho se cumple en nuestros resultados experimentales.

CAPITULO IV

CRISTALIZACION DEL POLI(1,3-DIOXOLANO) A  
PARTIR DEL ESTADO FUNDIDO

CAPITULO IVCRISTALIZACION DEL POLI(1,3-DIOXOLANO)A PARTIR DEL ESTADO FUNDIDOIV-1.- INTRODUCCIONIV-1a.- ANALISIS CINETICO DE LA CRISTALIZACION DE POLIMEROS

Bajo condiciones apropiadas de temperatura, presión, tensión o por influencia del medio, se puede lograr una ordenación en la que los enlaces de la cadena polimérica presenten estados rotacionales u orientados muy favorecidos y que permitan la organización en disposiciones regulares tridimensionales con los ejes de las cadenas paralelos entre si. Esta disposición ordenada es lo que se denomina el estado cristalino de polímeros. Por otra parte, los diagramas de Rayos X de los polímeros, muestran simultáneamente halos nítidos asociados con la parte cristalina y halos más difusos pertenecientes a la parte amorfa, prueba de que en la mayoría de los polímeros coexisten zonas cristalinas y amorfas que Flory (3) consideró como dos fases termodinámicamente en equilibrio.

Al transferir cualquier material polimérico, susceptible de cristalizar, desde una temperatura superior a la de fusión, hasta una determinada temperatura de cristalización, existe en principio un tiempo claramente marcado en que no se observa cristalización, correspondiente a la nucleación del sistema y que se denomina periodo de inducción, pasado el cual la cristalización se verifica de una forma acelerada, casi autocatalítica, alcanzando posteriormente un pseudoequilibrio de cristalización. Las isothermas de cristalización tienen forma sigmoideal y la velocidad del proceso depende fundamentalmente del subenfriamiento, es decir, de la diferencia existente entre la temperatura de fusión y la de cristalización, aumentando al disminuir dicho subenfriamiento.

La fracción de masa polimérica transformada en el tiempo  $t$ ,

viene establecida por la relación (55):

$$\frac{dX}{dX'} = 1 - \mu(t) \quad (\text{IV-1})$$

donde  $X$  y  $X'$  son la fracción de masa transformada en el tiempo  $t$ , pero aplicada a sustancias monoméricas capaces de llegar al 100% - de cristalización y  $\mu(t)$  es la "fracción efectiva" de la masa transformada hasta el tiempo  $t$  y que se define como la fracción de masa que ya no puede cristalizar, bien por estar ya transformada, bien por no poder cristalizar en el tiempo  $t$ .

El desarrollo teórico de la cinética de cristalización fué -- realizado por G6ler-Sachs (56) para sustancias monoméricas, sin tener en cuenta el impedimento de unos núcleos sobre otros y después Avrami (57) desarrolló nuevas expresiones, teniendo en cuenta dicho impedimento. Posteriormente, basándose en estas teorías, se dedujeron las ecuaciones correspondientes a sustancias poliméricas - (58,59).

El número de núcleos formados en un periodo de tiempo  $t$ , a partir del fundido y previo subenfriamiento del sistema, viene expresado por la ecuación (55):

$$dn = \dot{N}(\tau) [1 - X(\tau)] d\tau \quad (\text{IV-2})$$

donde:

$\dot{N}$ : Frecuencia de nucleación estacionaria por unidad de masa no transformada.

$X(\tau)$ : Fracción de masa transformada en el tiempo  $t$

Denominando  $w(t, \tau)$  a la masa que alcanza un núcleo en el tiempo  $t$ , debido a un crecimiento sin restricciones en el tiempo  $\tau$ , la fracción de masa transformada en el tiempo  $t$ , puede considerarse - como:

$$X(t) = \int_0^t w(t, \tau) dn \quad (\text{IV-3})$$

Sustituyendo la ecuación (IV-2) en (IV-3):

$$X(t) = \int_0^t w(t, \tau) \dot{N}(\tau) [1 - X(\tau)] d\tau \quad (IV-4)$$

ecuación que puede ponerse en función del volumen del centro en -- crecimiento y teniendo en cuenta las densidades de la fase amorfa y cristalina así como la geometría de dicho núcleo, de la forma -- (55):

$$X(t) = \frac{\rho_c}{\rho_l} \int_0^t V(t, \tau) \dot{N}(\tau) [1 - X(\tau)] d\tau \quad (IV-5)$$

$\dot{N}(\tau)$  es ahora la frecuencia de nucleación por unidad de volumen -- transformado.

La ecuación (IV-5) fué desarrollada por Von Göler y Sachs --- (56) y se denomina "aproximación del crecimiento libre", puesto -- que en su desarrollo ha sido despreciado el impedimento de unos -- centros en crecimiento sobre otros.

Para resolver esta ecuación, es preciso determinar la forma -- de  $V(t, \tau)$  y  $\dot{N}(\tau)$ . Generalmente se asume que  $\dot{N}(\tau)$  es constante e in dependiente de la masa transformada y  $V(t, \tau)$  puede ser expresado -- como:

$$V(t, \tau) = f_i G^i (t - \tau)^i \quad (IV-6)$$

donde  $G$  es la velocidad de crecimiento y el exponente  $i$  define la geometría del centro, mono-, bi-, o tridimensional; la constante --  $f_i$  es un factor de forma característico de la geometría del centro en crecimiento.

Una solución de la ecuación (IV-5), cuando  $i=3$ , ha sido dada por Göler-Sachs (56):

$$1 - \lambda(t) = 1 - \cosh K_3 t \cdot \cosh K_3 t \quad (IV-7)$$

donde se ha llamado  $1 - \lambda(t)$  a la fracción de masa polimérica que

ha cristalizado en el tiempo  $t$ , o tanto por uno de cristalinidad.

Ahora bien, estas ecuaciones no prevén una terminación natural del proceso de cristalización ya que para  $1 - \lambda(t) > 1$  existen soluciones reales que carecen de sentido físico, y de hecho, se restringe el uso de la ecuación (IV-5) a la zona correspondiente a  $0 \leq 1 - \lambda(t) \leq 1$ , obteniendo las "aproximaciones de crecimiento libre":

$$\begin{aligned} 1 - \lambda(t) &\approx (K_3 t)^4/4 \\ 1 - \lambda(t) &\approx (K_2 t)^3/6 \\ 1 - \lambda(t) &\approx (K_1 t)^2/2 \end{aligned} \quad (\text{IV-8})$$

para crecimientos tri-, bi- y monodimensional respectivamente y -- que permiten el análisis de los datos cinéticos mediante la representación de  $1 - \lambda(t)$  frente al tiempo.

Una descripción más exacta de la cinética de cristalización, debe hacerse teniendo en cuenta el impedimento existente entre los núcleos en crecimiento. Este tratamiento ha sido realizado por --- Johnson y Mehl (58), Avrami (59,60) y Evans (61) utilizando métodos similares. Si se considera la posible formación de dos tipos -- de núcleos, unos reales y otros ficticios, incapaces de desarro--- llarse en la masa ya transformada (55), el número total de núcleos formados en el intervalo de tiempo  $d\tau$ , viene dado por la expre--- sión:

$$dn' = \dot{N}'(1 - X)d\tau + \dot{N}'Xd\tau = \dot{N}'d\tau \quad (\text{IV-9})$$

donde  $\dot{N}'Xd\tau$  representa el número de núcleos que podrían haberse -- originado en la fracción de masa  $X$ , si no se hubiera transformado toda ella.

Con esta suposición:

$$X' = \int_0^t w(t,\tau)dn' = \int_0^t w(t,\tau)\dot{N}'(\tau)d\tau \quad (\text{IV-10})$$



y la fracción de masa transformada con respecto a  $X'$  puede expresarse, para sustancias monoméricas y sin tener en cuenta impedimentos entre núcleos en crecimiento, por:

$$\frac{dX}{dX'} = 1 - X \quad (\text{IV-11})$$

La integración de esta ecuación conduce a:

$$X = 1 - \exp(-X') \quad (\text{IV-12})$$

Sustituyendo la ecuación (IV-10) en esta última expresión y suponiendo una nucleación homogénea, es decir, una nucleación en la que la velocidad estacionaria se alcanza en el tiempo cero y no es función de la fracción de masa transformada,  $\dot{N}'(\tau)$  puede considerarse constante, llegando a la conocida expresión de Avrami:

$$\ln \frac{1}{1 - X} = K t^n \quad (\text{IV-13})$$

donde  $n$  toma los valores 4, 3 y 2 en el caso de una nucleación homogénea y crecimiento tri-, bi- y monodimensional respectivamente. Si la velocidad de nucleación no es constante por existir heterogeneidades en el sistema capaces de desarrollarse o porque la velocidad de nucleación siga una ley de primer orden respecto a la constante de velocidad (caso de nucleación heterogénea), los valores de  $n$  estarán comprendidos entre 1-2, 2-3 y 3-4 para crecimiento mono-, bi- y tridimensional respectivamente (55-60).

En sustancias poliméricas, es necesario relacionar  $X$  y  $X'$  con la fracción de masa efectiva  $\mu(t)$  según la ecuación (IV-1). De hecho puede suponerse que  $\mu(t)$  es proporcional a la fracción de masa realmente cristalizada (62), es decir:

$$\mu(t) = \frac{X}{1 - \lambda_{\infty}} \quad (\text{IV-14})$$

donde  $(1 - \lambda_{\infty})$  es la fracción de masa cristalizada a tiempo infinito.

Sustituyendo este valor en la ecuación (IV-1):

$$\frac{dX}{dX'} = 1 - \frac{X}{1 - \lambda_{\infty}} \quad (\text{IV-15})$$

que integrada conduce a la expresión:

$$\ln \frac{1}{1 - \frac{X}{1 - \lambda_{\infty}}} = \frac{1}{1 - \lambda_{\infty}} K t^n \quad (\text{IV-16})$$

El exponente de  $t$  adopta los mismos valores que en el tratamiento de la cristalización de sustancias monoméricas. A cristalización total,  $1 - \lambda_{\infty} = 1$ , y la expresión anterior coincide con la ecuación de Avrami.

Por otra parte, la ecuación (IV-16) puede expresarse directamente en términos de masa transformada, en función de los volúmenes específicos, propiedad fácilmente medible experimentalmente:

$$\ln \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty} - V_0} = \frac{1}{1 - \lambda_{\infty}} K t^n \quad (\text{IV-17})$$

donde  $V_0$  es el volumen inicial del fundido en el tiempo cero, y  $V_t$  y  $V_{\infty}$  son los correspondientes al tiempo  $t$  y al final de la transformación.

Llamando  $\theta$  al tanto por uno de transformación:

$$(1 - \theta) = \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty} - V_0} = \frac{h_{\infty} - h_t}{h_{\infty} - h_0} \quad (\text{IV-18})$$

siendo  $h_0$ ,  $h_t$  y  $h_{\infty}$  las alturas correspondientes al tiempo cero,  $t$  y a transformación total.

Según esto, la ecuación (IV-17) toma la forma:

$$\ln (1 - \theta) = \frac{1}{1 - \lambda_{\infty}} K t^n \quad (\text{IV-19})$$

Llamando  $K_1 = 1/1 - \lambda_\infty$ , resulta la expresión más generalizada de la ecuación de Avrami:

$$\ln(1 - \theta) = K_1 t^n \quad (\text{IV-20})$$

Si se define el grado de cristalinidad,  $(1 - \lambda_t)$  como:

$$1 - \lambda_t = \frac{V_a - V_t}{V_a - V_c} \quad (\text{IV-21})$$

donde  $V_a$  y  $V_c$  son los volúmenes específicos del polímero fundido y del cristal respectivamente, entonces:

$$1 - \lambda_t = (1 - \lambda_\infty) \left[ 1 - \exp \left( - \frac{1}{1 - \lambda_\infty} K t^n \right) \right] \quad (\text{IV-22})$$

ecuación que a bajos grados de cristalinidad se reduce a ...

$$1 - \lambda_t \simeq K_2 t^n \quad (\text{IV-23})$$

correspondiente a la ecuación de G6ler-Sachs para la aproximación del crecimiento libre.

#### IV-1b.- COEFICIENTE DE TEMPERATURA EN LA CRISTALIZACION DE POLIMEROS.

La influencia de la temperatura sobre el proceso de cristalización debe ser explicada en función del coeficiente de temperatura de los dos procesos fundamentales: nucleación y crecimiento --- (55).

Es un hecho generalizado el enorme coeficiente negativo de -- temperatura en la cristalización de los polímeros, es decir, la -- disminución de las velocidades de nucleación y crecimiento a temperaturas de cristalización próximas a la temperatura de fusión.

En el caso de una nucleación homogénea, es decir, aquella en la que los núcleos estables se originan por las fluctuaciones estadísticas de la fase fluida, la velocidad estacionaria de nucleación por unidad de volumen y tiempo viene dada por la expresión de Turnbull y Fisher (63):

$$\dot{N} = N_0 \exp \left\{ \frac{- E_D - \Delta F^*}{RT} \right\} \quad (\text{IV-24})$$

donde  $E_D$  es la energía libre de transporte necesario para mover -- una cadena en la interfase líquido-sólido,  $N_0$  es el factor de frecuencia y  $\Delta F^*$  es la barrera de energía libre necesaria para formar un núcleo estable o energía libre de nucleación.

Según esta expresión, la velocidad de nucleación se hace cero tanto en el cero absoluto como a  $T_m$ , presentando un valor máximo a una temperatura intermedia, y un coeficiente de temperatura negativo muy alto cuando el sistema se encuentra muy próximo a  $T_m$  debido al predominio del término  $\Delta F^*/RT$ . Por el contrario, por debajo del máximo el coeficiente de temperatura se hace positivo debido al -- predominio de la energía de transporte  $E_D$ .

Para expresar la dependencia de la velocidad de nucleación con la energía libre necesaria para la formación de un núcleo estable, se han propuesto dos formas geométricas: núcleo cilíndrico, núcleo obtenido por deposición molecular sobre la cara de un cristal.



tal presente en el sistema.

Tanto en un caso como en otro, la energía libre de nucleación vendrá dada por la diferencia entre las energías libres superficiales del modelo de núcleo y la energía libre de fusión, de acuerdo con la expresión de equilibrio:

$$\Delta F_{\text{nucleación}} = \Delta F_{\text{superf.}} - \Delta F_{\text{fusión}} \quad (\text{IV-25})$$

Ambas magnitudes fueron determinadas por Flory (3,5) según métodos termodinámico-estadísticos. Respecto al término de fusión, viene determinado por la suma de contribuciones de los cristalitos y por la mezcla de los segmentos cristalinos con los amorfos, considerando que los extremos de cadena pueden tratarse como irregularidades estructurales y ser excluidos del retículo cristalino.

Para el cálculo de la energía libre superficial de la ecuación (IV-25), y considerando un núcleo cilíndrico formado por  $\xi$  unidades que se repiten a lo largo de la longitud del cilindro y por  $\rho$  unidades en la sección del mismo, se obtiene la expresión:

$$\Delta F = 2\xi\sigma_u (\pi\rho)^{\frac{1}{2}} - \frac{\xi\rho}{xN} \Delta f_u + RT \left[ \frac{1}{x} \ln \left( 1 - \frac{\xi\rho}{xN} \right) + \frac{\rho}{xN} \left( \ln D + \ln \frac{x - \xi + 1}{x} \right) \right] \quad (\text{IV-26})$$

donde  $N$  es el número de cadenas poliméricas de  $x$  unidades,  $\sigma_u$  la energía libre interfaccial lateral por moléculo,  $\sigma_e$  es el exceso de energía libre interfaccial por cadena que emerge de la cara del cristal normal a la dirección de las cadenas y  $\Delta f_u$  la energía libre de fusión por unidad que se repite para una cadena de peso molecular infinito.

El valor del  $\ln D$  corresponde a:

$$\ln D = - \frac{2\sigma_e}{RT} \quad (\text{IV-27})$$

Ahora bien, Mandelkern, Fatou y Howard (64) han revisado este tratamiento y desarrollado nuevas expresiones para modelos de cadena de peso molecular finito. La energía libre superficial para un modelo de núcleo cilíndrico, viene expresada por la ecuación:

$$\Delta F = 2(\pi\rho)^{\frac{1}{2}}\xi\sigma_u - \rho RT \ln D - \xi\rho\Delta f_u - RT \left\{ N \ln \left( 1 - \frac{\xi\rho}{xN} \right) - \rho \ln \left( \frac{x - \xi + 1}{x} \right) \right\} \quad (\text{IV-28})$$

en la que los parámetros tienen el mismo significado anterior y -- los dos últimos términos introducen el efecto de cadena finita.

Esta expresión describe una superficie con un punto de silla, cuyas coordenadas determinan las dimensiones de un núcleo de tamaño crítico, cuando:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_{\xi} = 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{\rho} = 0 \quad (\text{IV-29})$$

Estas dimensiones corresponden a:

$$\rho^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi^{\frac{1}{2}}\sigma_u}{\Delta f_u - \frac{RT}{x} - \frac{RT}{x - \xi^* + 1}} \quad (\text{IV-30})$$

$$\frac{\xi^*}{2} \left\{ \Delta f_u - \frac{RT}{x} + \frac{RT}{x - \xi^* + 1} \right\} = 2\sigma_u - RT \ln \left( \frac{x - \xi^* + 1}{x} \right) \quad (\text{IV-31})$$

y por consiguiente

$$\Delta F^* = \pi^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{2}} \xi^* \sigma_u \quad (\text{IV-32})$$

Si  $x \rightarrow \infty$  y  $\xi^* \ll x$ , estas expresiones se reducirían a las ob

tenidas por Flory para peso molecular infinito (en nucleación tridimensional):

$$\rho^* = \frac{4 \pi \sigma_u^2}{\Delta f_u^2} \quad \xi^* = \frac{4 \sigma_e}{\Delta f_u} \quad (\text{IV-33})$$

y substituidas en la expresión IV-26, conducen a un valor de energía libre:

$$\Delta F^* = \frac{8 \pi \sigma_u^2 \sigma_e}{\Delta f_u^2} \quad (\text{IV-34})$$

Sin embargo, si tales condiciones no se cumplen, existen diferencias apreciables en las dimensiones críticas del núcleo dependiendo del peso molecular y de las condiciones de cristalización. Para especificar la dependencia de las dimensiones críticas y  $\Delta F^*$  con los citados parámetros, es necesario postular la dependencia de  $T_m$  sobre el peso molecular.

Si se establece la aproximación (55)  $\Delta f_u = \Delta H_u \Delta T / T_m^0$ , donde,  $\Delta H_u$  es la entalpía de fusión,  $\Delta T$  el subenfriamiento y  $T_m^0$  la temperatura de fusión en equilibrio, y se substituyen estos valores en las dimensiones críticas para la formación de un núcleo estable y en la expresión de  $\Delta F^*$ , se obtendrán nuevas expresiones para estos valores a partir de datos medibles experimentalmente.

Los mismos autores (65) han extendido el anterior tratamiento al caso de la nucleación por deposición monomolecular de secuencias de cadena. La variación de energía libre que acompaña a la formación de un núcleo de este tipo, de  $\xi$  unidades de longitud y  $\rho$  secuencias de anchura viene expresada por la ecuación:

$$\Delta F = 2 \xi \sigma_u + 2 \rho \sigma_e - \rho \xi \Delta f_u + \xi \rho \frac{RT}{x} - \rho RT \ln \frac{x - \xi + 1}{x}$$

(IV-35)

en la que análogamente los dos últimos términos delimitan las con-

tribuciones debidas al tamaño finito de las cadenas.

Las coordenadas críticas correspondientes al punto de silla - quedan establecidas de la forma:

$$\rho^* = \frac{2\sigma_u}{\Delta f_u - \frac{RT}{x} - \frac{RT}{x - \xi^* + 1}} \quad (\text{IV-36})$$

$$\xi^* = \frac{2\sigma_e - RT \ln\left(\frac{x - \xi^* + 1}{x}\right)}{\Delta f_u - \frac{RT}{x}} \quad (\text{IV-37})$$

$$\Delta F^* = \frac{2\sigma_u \left\{ 2\sigma_e - RT \ln\left(\frac{x - \xi^* + 1}{x}\right) \right\}}{\Delta f_u - \frac{RT}{x}} = 2\sigma_u \xi^* \quad (\text{IV-38})$$

A  $T = T_m$ , el valor de  $\rho^*$  se hace infinito, pero no ocurre así con  $\xi^*$ . Puesto que  $\Delta F^*$  depende solo de  $\xi^*$ , no será infinito a  $T = T_m$ . Esta conclusión es contraria a la obtenida para peso molecular infinito y muestra teóricamente la posibilidad de formar núcleos a  $T_m$ , como consecuencia de que la barrera termodinámica no es infinita a esa temperatura.

La aproximación de peso molecular infinito y la condición de equilibrio dan como dimensiones de este núcleo crítico bidimensional:

$$\rho^* = \frac{2\sigma_u}{\Delta f_u}, \quad \xi^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta f_u} \quad \text{y} \quad \Delta F^* = \frac{4\sigma_e\sigma_u}{\Delta f_u} \quad (\text{IV-39})$$

Considerando la aproximación  $\Delta f_u = \Delta H_u \Delta T / T_m^0$ , estas ecuaciones se pueden expresar de la forma:



$$\rho^* = \frac{2\sigma_u}{\Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T}, \quad \xi^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T}, \quad \Delta F^* = \frac{4\sigma_e\sigma_u}{\Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T}$$

(IV-40)

Según las expresiones IV-34 y IV-40,  $\Delta F^*$  es proporcional a  $-(T_m^0/\Delta T)^n$  en cualquiera de ambos casos, siendo  $n = 1$  o  $2$  según que el modelo de núcleo sea bidimensional o tridimensional.

Del análisis de la ecuación de Turnbull y Fisher (ecuación IV-24), y considerando las expresiones obtenidas para  $\Delta F^*$ , se deduce que la velocidad de nucleación se hace "cero" tanto en el cero absoluto como a  $T_m$ , presentando un valor máximo a una temperatura intermedia. A temperaturas próximas a  $T_m$ , la velocidad de nucleación presenta un coeficiente de temperatura negativo muy grande, como consecuencia de la variación del término  $\{(T_m/\Delta T)^n/T\}$ . Si la  $T_c$  disminuye, la velocidad de nucleación aumenta y llega a alcanzar un máximo, por debajo del cual el coeficiente de temperatura de la nucleación se hace positivo como consecuencia del predominio de la energía de transporte  $E_p$ .

En general, puede establecerse una ecuación para la velocidad estacionaria de nucleación de la forma:

$$\ln \dot{N} = \ln N_0 - \frac{K}{T} \left( \frac{T_m}{\Delta T} \right)^n \quad \text{(IV-41)}$$

en la que  $K$  es una constante que agrupa parámetros energéticos y dimensionales del cristal así como el término de transporte y  $n$  toma los valores  $1$  o  $2$  para los casos de crecimiento bi- o tridimensional respectivamente.

En cuanto al coeficiente de temperatura del proceso de crecimiento, su estudio puede realizarse mediante la medida de velocidades de crecimiento de esferulitas por microscopía. En las proximidades del punto de fusión, la velocidad lineal de crecimiento, cumple la siguiente relación (55):

$$\ln G = \ln G_0 - K' \frac{(T_m)^n}{T(\Delta T)^n} \quad (\text{IV-42})$$

en la que G es la velocidad de crecimiento y K' y n tienen el mismo significado anterior.

Finalmente, el establecimiento del coeficiente de temperatura para la velocidad total de cristalización, puede expresarse por -- una ecuación análoga:

$$\ln K = \ln K_0 - K'' \frac{(T_m)^n}{T(\Delta T)^n} \quad (\text{IV-43})$$

que expresada en función del tiempo necesario para alcanzar un porcentaje determinado de transformación ( $\tau_i$ ), toma la forma:

$$\ln (\tau_i)^{-1} = \ln (\tau_i)_0^{-1} - \frac{\Delta F^*}{RT} \quad (\text{IV-44})$$

Muchos sistemas poliméricos cumplen esta relación (66-68), lo que ha permitido el análisis cualitativo de la cinética. Sin embargo, la mayor dificultad reside, por una parte, en la estipulación correcta de la temperatura y entalpía de fusión en equilibrio y -- por otra, en la consideración del tamaño finito de las cadenas. Se pueden obtener buenas aproximaciones de los dos primeros parámetros por extrapolación de datos experimentales en las ecuaciones -- teóricas anteriormente citadas; en cuanto al cálculo de  $\Delta F^*$  y su -- variación con el peso molecular, de acuerdo con el tamaño finito -- de la cadena, puede obtenerse mediante las ecuaciones IV-31 y IV-- 32 en casos de nucleación tridimensional o IV-37 y IV-38 en los de nucleación bidimensional.

IV-2.- PARTE EXPERIMENTAL

La observación experimental sobre el modo de desarrollarse la cristalinidad en sistemas poliméricos a partir del estado fundido, se ha realizado fundamentalmente por dos métodos diferentes y complementarios. Uno es la determinación directa de la velocidad de cristalización a temperatura constante usando técnicas microscópicas (69) y otro, siguiendo la variación de una magnitud muy sensible a la cristalinidad, como es la densidad mediante técnicas dilatométricas (70).

El estudio de la cinética de cristalización isotérmica mediante técnicas dilatométricas, se basa en la medida de las variaciones del volumen específico con el tiempo. Esta técnica presenta -- dos límites de utilización, cristalizaciones demasiado rápidas no permiten que el proceso sea isotérmico, y las que se realizan a -- temperaturas próximas a la fusión son demasiado lentas.

Los dilatómetros se han construido a partir de varillas de vidrio capilares de 25 cm de longitud graduados en mm y de 0,62 mm de diámetro interno. En todos los casos se colocó el bulbo en ángulo recto con la varilla del capilar para evitar la ascensión del polímero fundido a través de ésta (26).

Se han utilizado baños de cristalización conteniendo una mezcla de etilenglicol-agua al 50% con el fin de evitar la rápida evaporación del agua a temperaturas de cristalización altas. El sistema de calefacción consiste en un calentador principal de cuarzo, conectado a un transformador de variación continua y un calentador fino auxiliar formado por una bombilla conectada a un termoregulator capilar de mercurio a través de un relé. Con este sistema se consigue regular la temperatura del termostato con un error de  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ .

Se han utilizado seis fracciones de PDOL cuya numeración y peso molecular promedio en número se muestran en la tabla IV-1.

TABLA IV-1

<u>Fracción</u>	$\overline{M}_n$
PDOL - 1'	120000
PDOL - 2'	90300
PDOL - 1	60000
PDOL - 7	25400
PDOL - 10	12600
PDOL - 13	8800

El peso de polímero fue, en todos los casos, de 0,4 gr. Las técnicas de llenado a vacío de los dilatómetros han sido ya expuestas ampliamente (26). Las muestras se cristalizaron a temperaturas comprendidas entre 25 y 40°C.

Las condiciones previas de fusión se establecieron entre 70 y 90°C para bajos y altos pesos moleculares respectivamente, con --- tiempos de fusión aproximados de 10 min. (27).

El desarrollo del proceso de cristalización se siguió mediante la representación gráfica de la altura frente al logaritmo del tiempo. A título de ejemplo, la figura IV-1 es una representación de este tipo para la fracción PDOL-1'.

La altura inicial ( $h_0$ ) se determinó cuando el sistema alcanza el correspondiente equilibrio térmico y el  $h_\infty$  correspondiente al final de la transformación se determinó mediante la extrapolación a dos décadas de tiempo del punto de corte de las tangentes trazadas a la zona de autoaceleración y a la de pseudoequilibrio de cristalización.

Las densidades de la celdilla unidad de las modificaciones II y III del polímero, están reportadas en la literatura, así como el volumen específico del polímero amorfo (28,29), con lo cual se han podido establecer las ecuaciones correspondientes:

$$V_a = 0,7960 + 7,64 \cdot 10^{-4} T$$

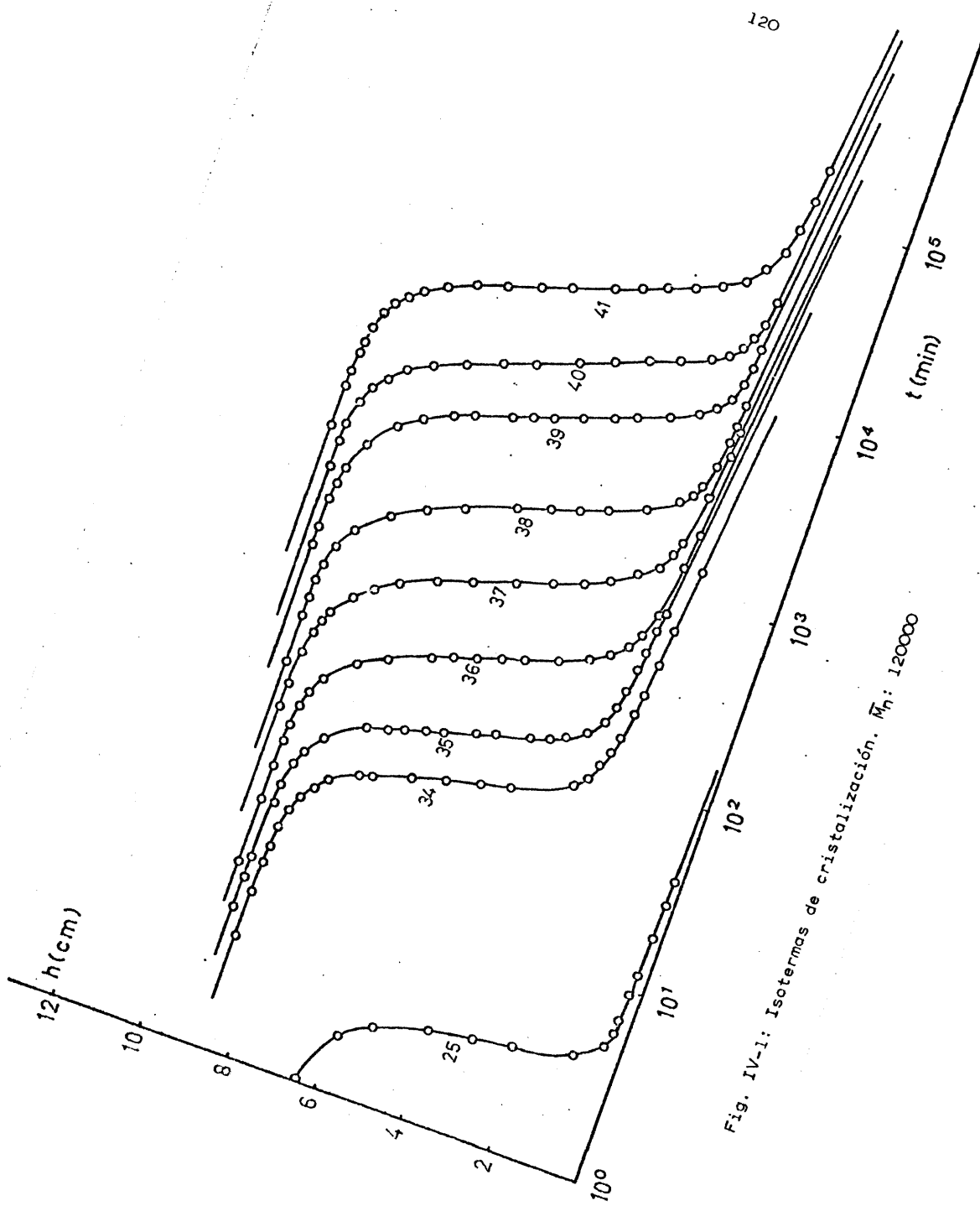


Fig. IV-1: Isothermas de cristalización.  $\bar{M}_n$ : 120000

$$V_{cII} = 0,6965 + 5,00 \cdot 10^{-4} T$$

$$V_{cIII} = 0,7350 + 6,50 \cdot 10^{-4} T$$

donde T es la temperatura expresada en °C.

Por otra parte, para la determinación de la velocidad de cristalización a temperatura constante mediante técnicas microscópicas se ha utilizado un microscopio Zetopan-Pol de la casa Reichert que lleva incorporados un analizador y un polarizador giratorios. La longitud del tubo es de 150 mm y se dispuso de distintos oculares y objetivos (71,72). Se trabajó en luz transmitida, con iluminación proporcionada por una lámpara de Hg de bajo voltaje (12 vol.).

El microscopio permite por desviación de la óptica, la obtención de microfotografías, las cuales se tomaron con una máquina Re mica III y película Kodak Panatomic de 22DIN. La medida de la intensidad lumínica transmitida fué realizada por un exposímetro Remiphot, que proporciona automáticamente la exposición necesaria para la fotografía. La constancia de la temperatura se obtuvo mediante la utilización de una platina calentable FP2 de la casa Mettler que va conectada a una unidad de control de temperatura de la misma firma.

La determinación de los radios de las esferulitas se realizó, por una parte, mediante toma de fotografías y por otra según la observación directa por un micrómetro ocular, que se calibró (73) -- con una escala graduada, grabada sobre un portaobjetos. Para ello se preparó una pequeña cantidad de muestra en un portaobjetos, se fundió sobre un calentador a 90°C durante siete minutos aproximadamente y se transfirió a continuación a la platina calentable, previamente estabilizada a la temperatura de cristalización adecuada. En todos los casos se colocó sobre la preparación un cubreobjetos con el fin de mejorar la homogenización del filme. El micrómetro ocular se colocó centrado con la esferulita con ayuda de los mandos laterales y se registró la medida del radio de la esferulita a distintos tiempos.

#### IV-3.- RESULTADOS Y DISCUSION

##### IV-3a.- CINETICA DE LA CRISTALIZACION

Los análisis dilatométricos de la cinética de cristalización isotérmica del PDOL se han llevado a cabo en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 40°C, temperaturas a las cuales la cristalización se verifica de forma apreciable y en periodos de tiempo no excesivamente largos. Las isothermas tienen forma sigmoide, con periodos de inducción, que varían con el grado de subenfriamiento y en los que no existe cristalización, periodos de autoaceleración con una acusada disminución del volumen específico y finalmente un tercer periodo en el que la velocidad de cristalización disminuye bruscamente continuándose la transformación durante tiempos relativamente largos que corresponden a la etapa de cristalización secundaria del sistema. Estas características son similares a las reportadas para un gran número de sistemas poliméricos (74-77). En sentido general, estos fenómenos son comunes en la cristalización de sistemas fraccionados y sin fraccionar. Sin embargo, la gran influencia del peso molecular sobre la velocidad de cristalización, tiempos de cristalización y coeficiente de temperatura, se pone de manifiesto en el posterior análisis de los datos inherentes al proceso de cristalización.

Para una misma fracción, las isothermas son reproducibles y pueden superponerse por desplazamiento en el eje de tiempos, fenómeno que no ocurre cuando se comparan entre sí las isothermas correspondientes a pesos moleculares diferentes; por otra parte se observa que a mayor temperatura de cristalización, los tiempos necesarios para alcanzar el mismo grado de transformación son mayores. En la figura IV-1 se han representado las isothermas de cristalización de la fracción de PDOL de  $\bar{M}_n$ : 120000 y en ella se observa que a una temperatura de cristalización de 25°C la velocidad de cristalización es tan rápida que la transformación tiene lugar en diez minutos y, sin embargo, a temperaturas de cristalización del

orden de  $41^{\circ}\text{C}$  serían necesarios  $10^5$  minutos (aproximadamente dos meses) para completar la transformación.

Sasaky y col. (28,29) han encontrado tres modificaciones cristalinas de este polímero y han determinado las dimensiones de dos de ellas. La modificación II, obtenida por estos autores después de cristalización a partir del fundido a temperatura ambiente, --- cristaliza en el sistema ortorómbico y contiene cuatro moléculas por celdilla unidad con una densidad del cristal de  $1,41 \text{ gr/cm}^3$ . Por otra parte, la modificación III fue obtenida por subenfriamiento rápido del polímero fundido a  $-45^{\circ}\text{C}$  y posterior calentamiento a temperaturas del orden de  $35$  a  $45^{\circ}\text{C}$ , cristaliza en el sistema hexagonal con tres moléculas por celdilla unidad y posee una densidad del cristal ligeramente inferior,  $1,33 \text{ gr/cm}^3$ .

Ahora bien, aún en el caso de coexistencia de estas dos estructuras, hexagonal y ortorómbica, las densidades de la celdilla unidad de ambas formas son relativamente próximas y las medidas dilatométricas, que miden transformación total, no acusan estas dos fases por cambios en volúmenes específicos. Sin embargo, Archambault y Prud' Homme (78) han observado en sus análisis dilatométricos, sobre una muestra sin fraccionar, una pequeña discontinuidad al final de la transformación que han atribuido a la modificación II del polímero.

Establecidas las isotermas de cristalización para todas las fracciones en el intervalo de pesos moleculares estudiado, se presentaron los valores de  $1 - \theta$  frente al logaritmo del tiempo y a partir de las curvas obtenidas (la figura IV-2 es ejemplo de una de ellas), se obtuvieron los valores correspondientes a los tiempos necesarios para que se alcanzara el 10% de la transformación.

Para una fracción determinada, el porcentaje de transformación es ligeramente sensible a la temperatura de cristalización -- (disminuye en un 5% aproximadamente de la temperatura de cristalización más baja a la más alta). Sin embargo al comparar todas las fracciones, el porcentaje de transformación aumenta para las fracciones de menor peso molecular. El límite de transformación varía



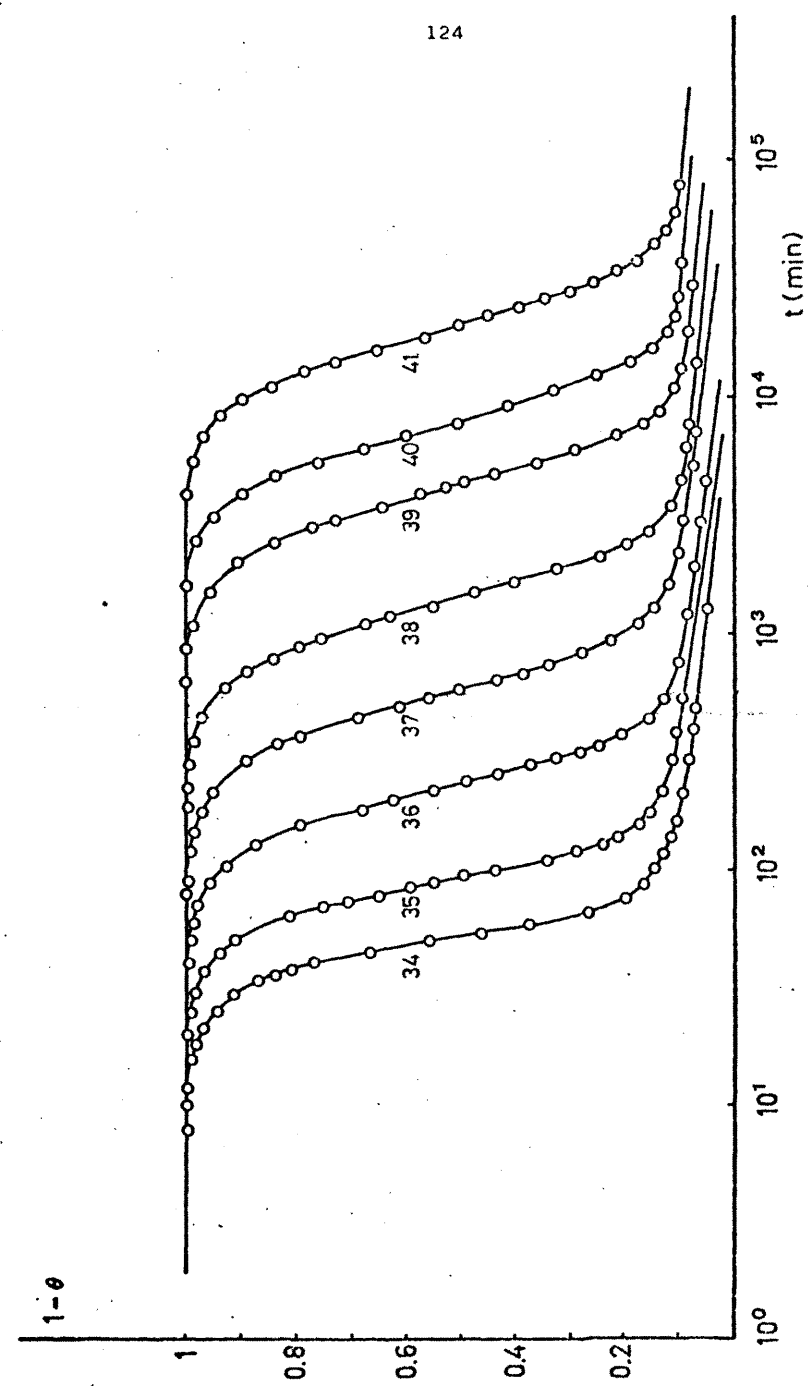


Fig. IV-2: Transformación ( $\theta$ ) frente al logaritmo del tiempo para varias isotermas de cristalización.  $\bar{M}_n$ : 120000

entre un 94% aproximadamente, para la fracción de mayor peso molecular y un 99% para la de peso molecular más bajo.

El exponente de Avrami se calculó a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al tomar logaritmos en la expresión IV-20:

$$\log \ln (1 - \theta) = \log K_1 + n \log t \quad (\text{IV-45})$$

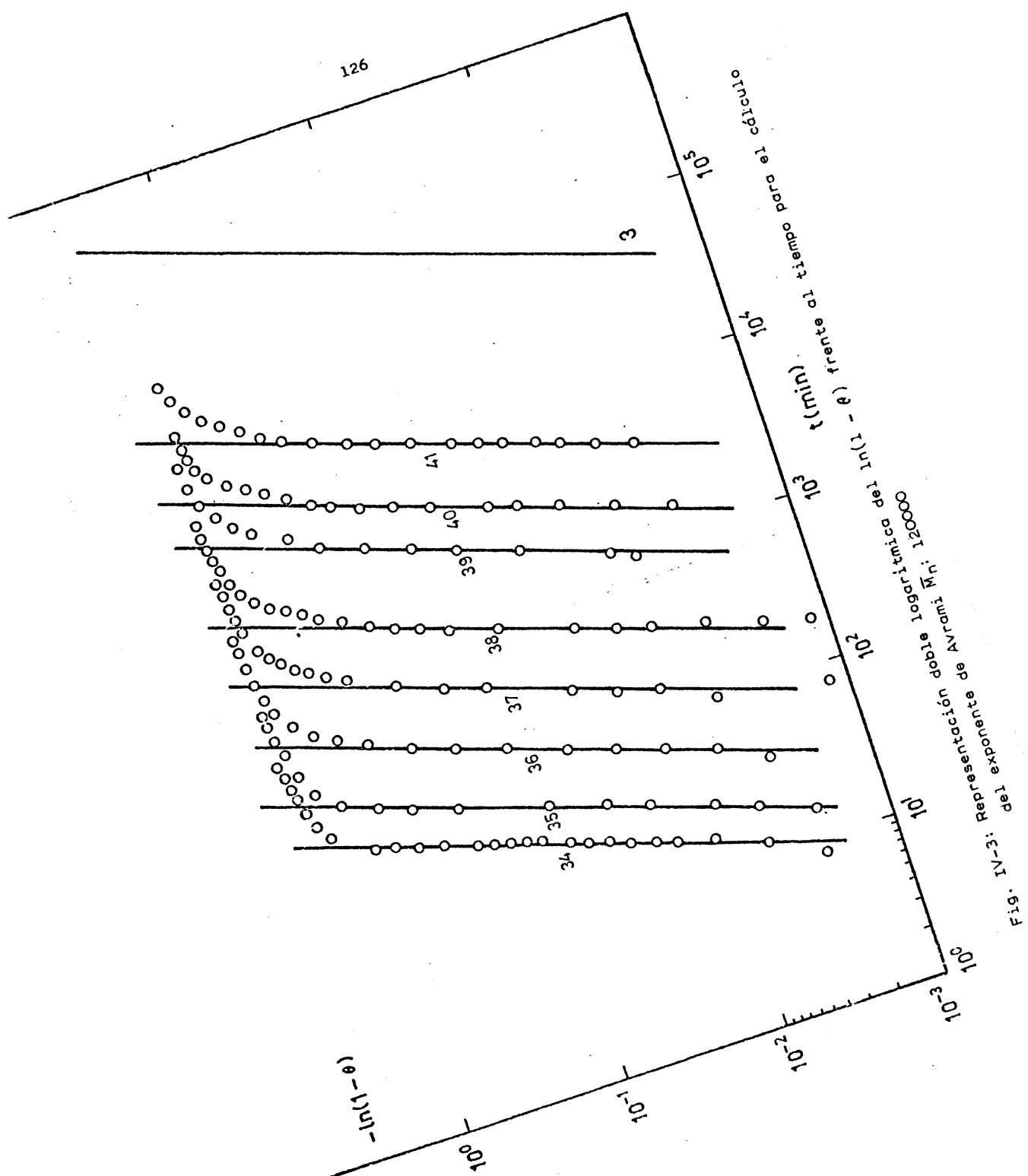
y por representación doble logarítmica del  $\ln(1 - \theta)$  frente al --- tiempo. Las figuras IV-3 y IV-4 son ejemplos de esta representa--- ción para las fracciones PDOL-1' y PDOL-13, correspondientes al ma yor y menor peso molecular estudiado, respectivamente.

Para todas las temperaturas y para todos los pesos molecula-- res estudiados, se ha obtenido un valor de  $n = 3$ , lo que indica -- una nucleación homogénea y crecimiento bidimensional de acuerdo -- con lo descrito en el apartado IV-1.

El análisis de la ecuación de Göler-Sachs para la aproxima--- ción del crecimiento libre se realizó a partir de la ecuación IV- 23 por representación doble logarítmica de  $(1 - \lambda_t)$  frente al tiem po. Las figuras IV-5 y IV-6 son ejemplos de esta representación pa ra las fracciones PDOL-1' y PDOL-13. De las pendientes de las rec- tas obtenidas se deduce, para todas las temperaturas y en todo el intervalo de  $\bar{M}_n$  estudiados, un valor de  $n = 3$ , valor que coincide con el exponente  $n$  de la relación de Avrami. Esto representa que los factores que limitan la aplicabilidad de la ecuación de Avrami son los mismos que controlan el grado de cristalinidad final alcan- zado.

Las isoterms, para una misma fracción, son reproducibles y - pueden superponerse por variación de la escala de tiempos como se observa en la figura IV-7.

Hay una buena concordancia de los datos experimentales con el desarrollo teórico de la ecuación de Göler-Sachs, puesto que en to dos los casos se ha obtenido una relación lineal en la mayor parte de la transformación y las desviaciones no tienen lugar hasta que se desarrollan altos grados de cristalinidad.



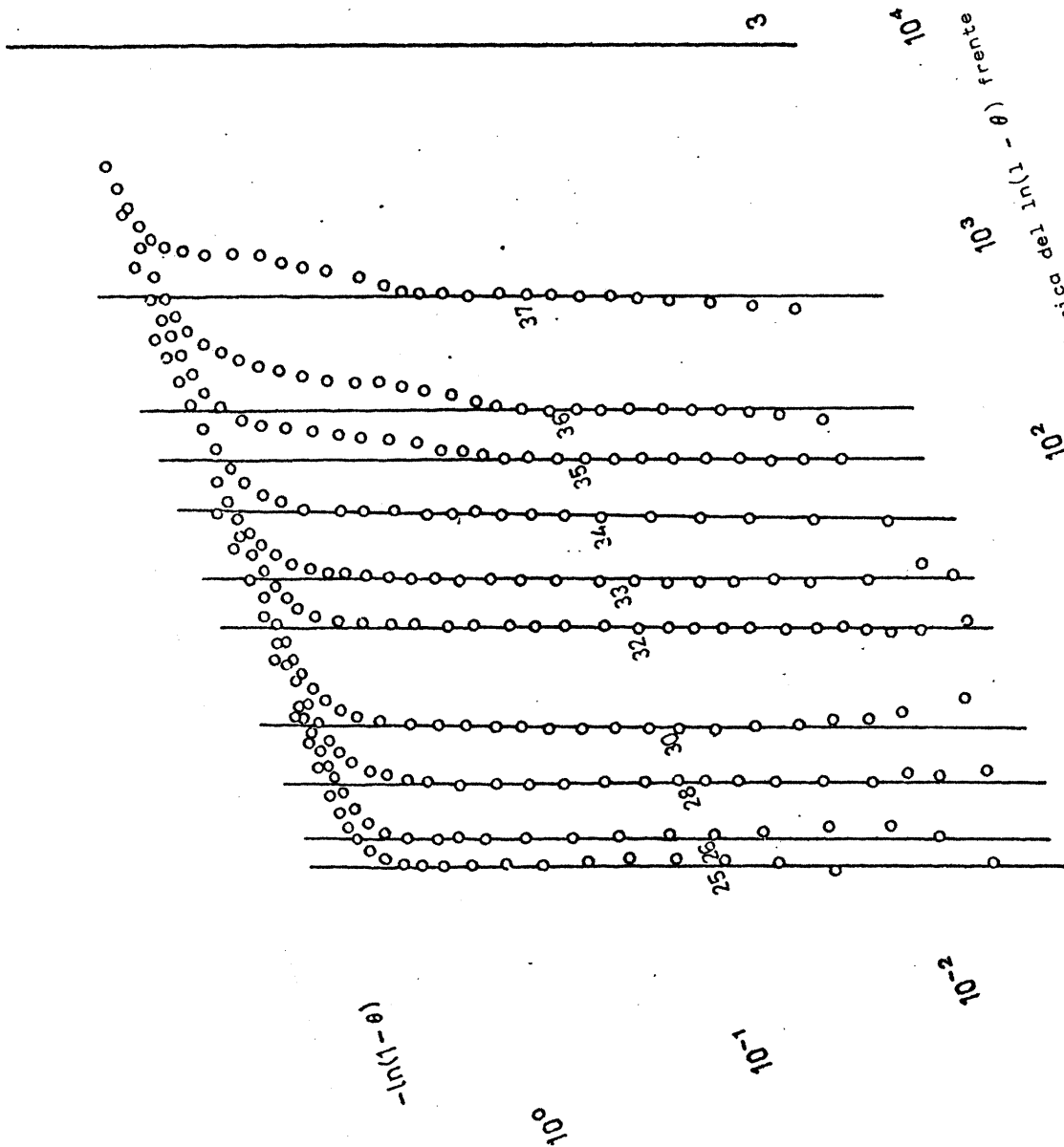
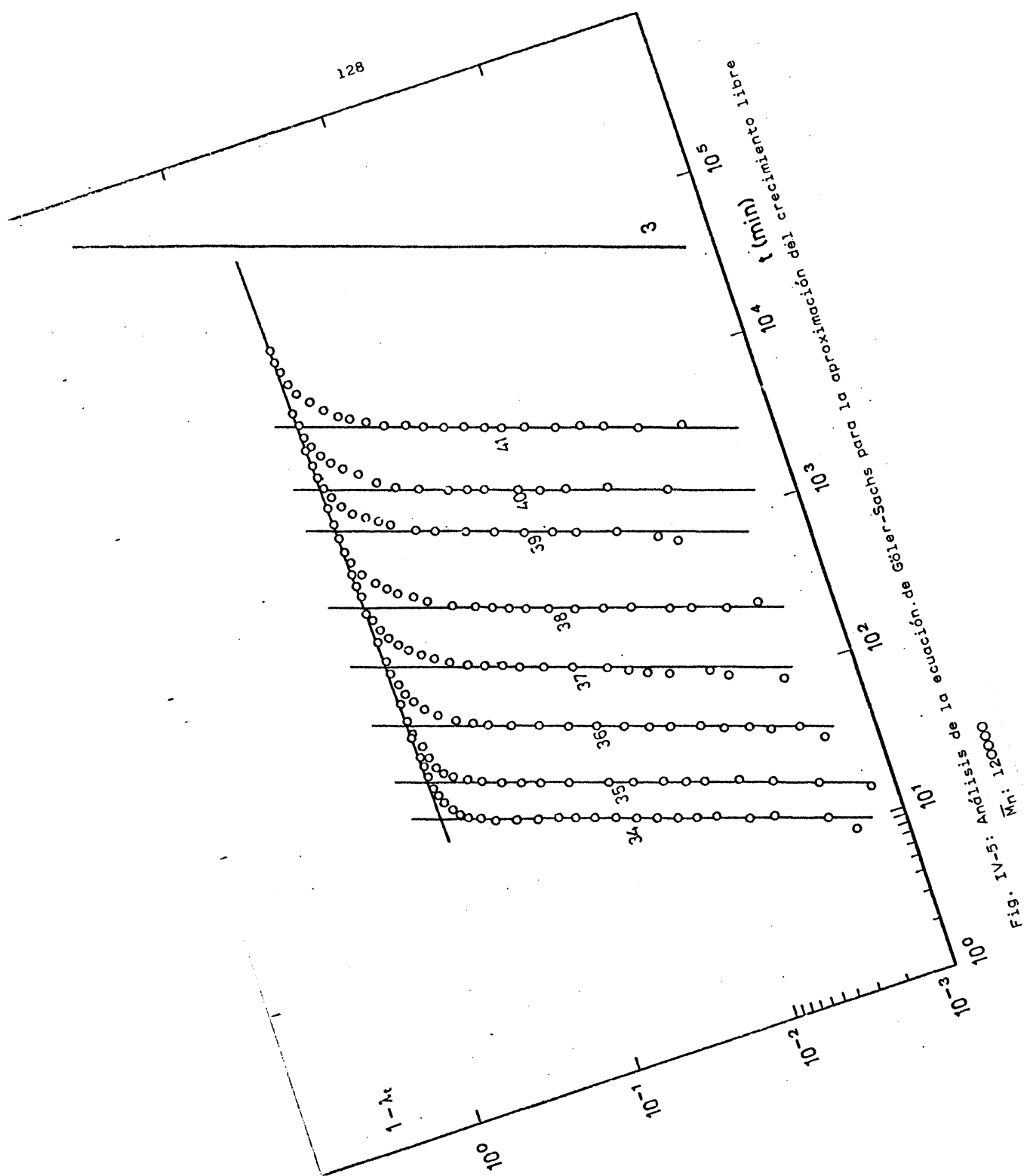
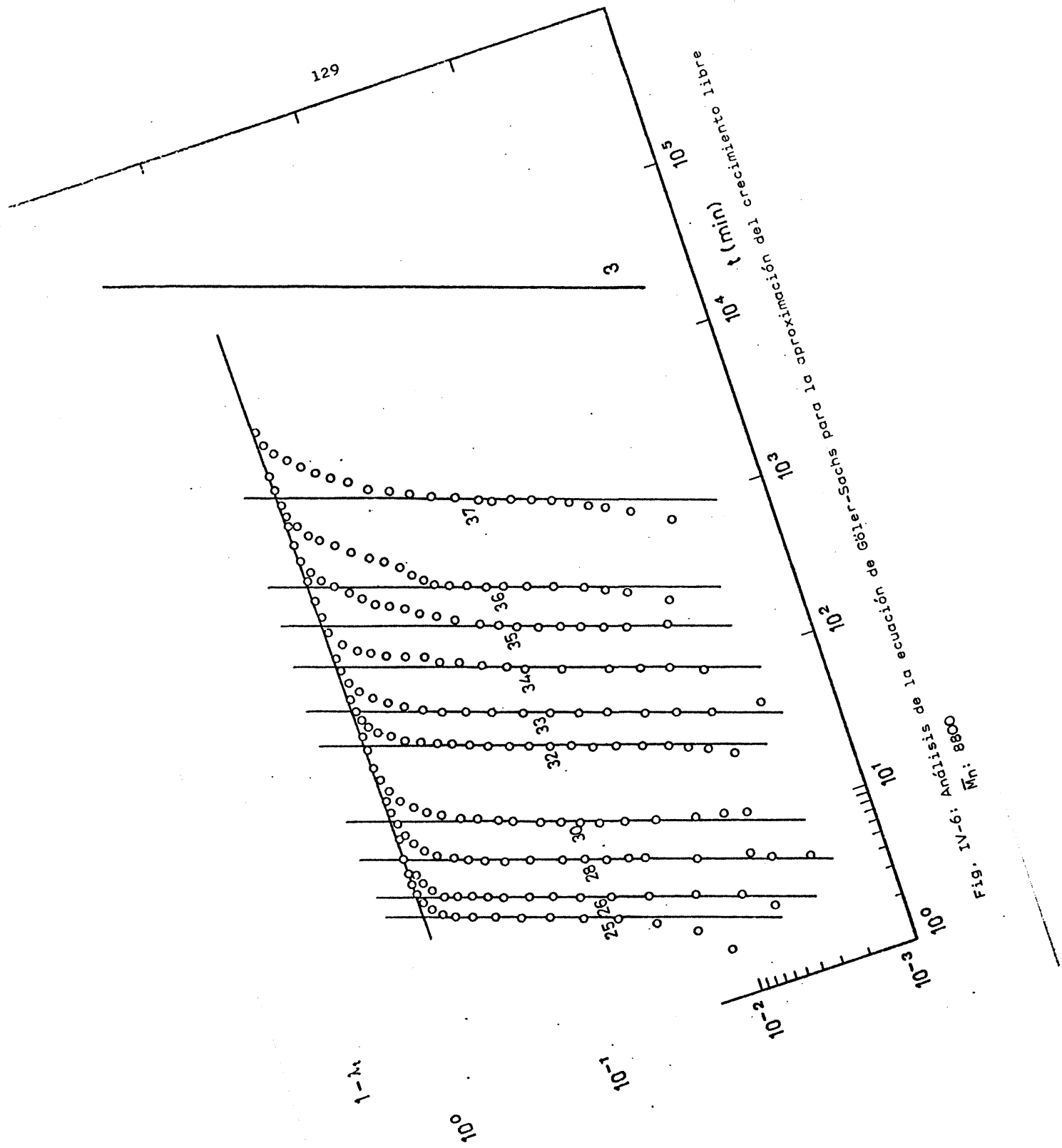


Fig. 1V-4: Representación de la densidad de probabilidad logarítmica de  $N_H$ : 8800





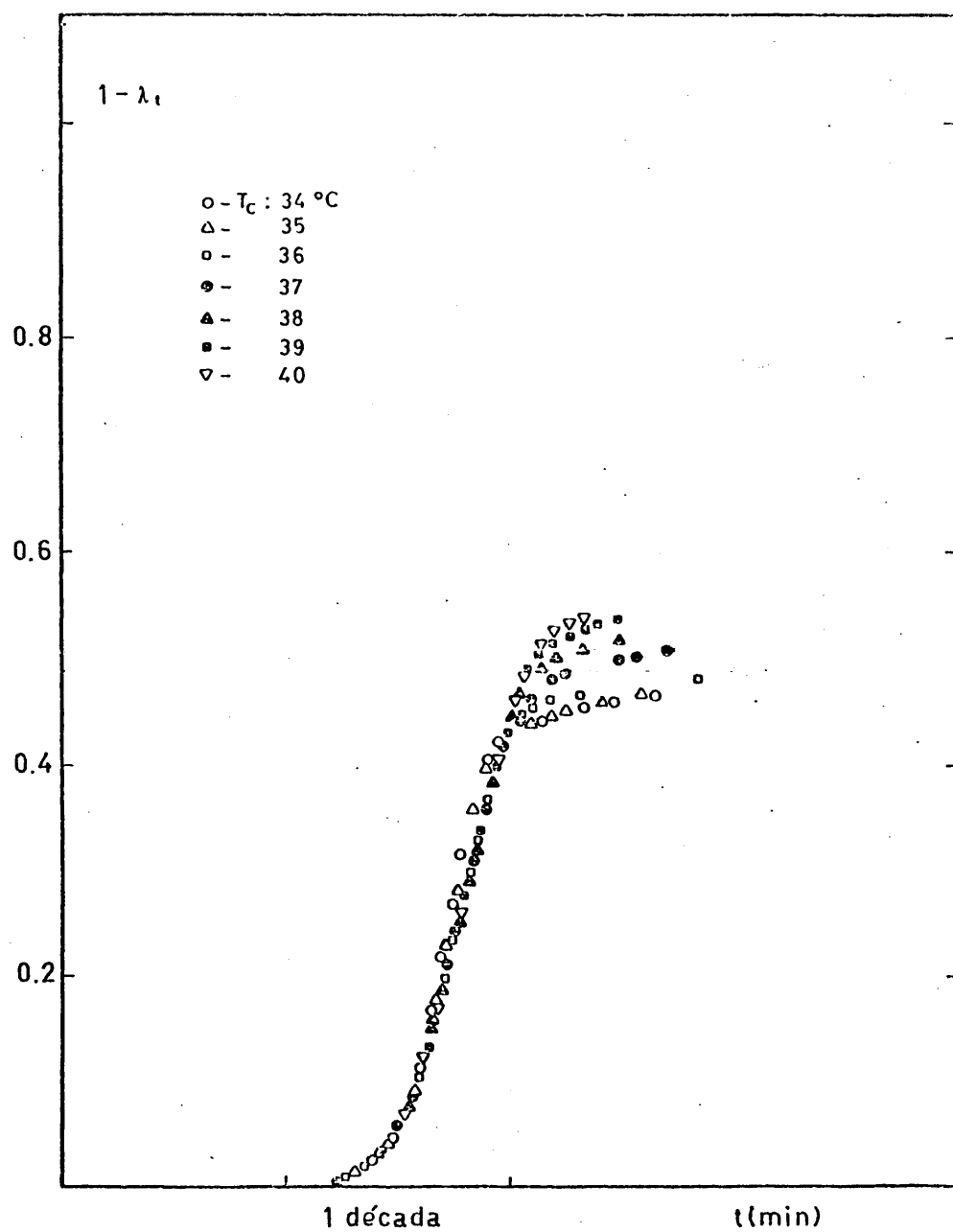


Fig. IV-7: Superposición de isothermas por variación en la escala de tiempos

El tanto por ciento de cristalinidad,  $(1 - \lambda_t) \cdot 100$ , alcanzado en función del tiempo, se determinó a partir de la ecuación IV-21 y considerando el volumen específico de la celdilla unidad de la modificación II de este polímero.

Para cada fracción y a todas las temperaturas se representó en escala semilogarítmica  $1 - \lambda_t$  frente al tiempo, obteniendo las correspondientes isothermas, de las que un ejemplo se ilustra en la figura IV-8. El tanto por ciento de cristalinidad alcanzado para cada fracción es ligeramente sensible a la temperatura de cristalización aumentando con ella. En la figura IV-9 se ha representado esta variación para todo el intervalo de pesos moleculares estudiado. Por otra parte, el porcentaje de cristalinidad es función del peso molecular, siendo tanto mayor cuanto menor es el peso molecular (fig. IV-10) y obteniendo, en nuestro sistema, valores que oscilaron entre el 50 y el 80% de cristalinidad para las fracciones de mayor y menor peso molecular respectivamente.

Estos valores de cristalinidad son superiores a los reportados por Prud' Homme y col. (32,78). Para una muestra de PDOL sin fraccionar de  $\bar{M}_n$ : 6700 a 25°C, estos autores obtienen un valor de  $1 - \lambda_t$  de 58%, mientras que a la misma temperatura y para un peso molecular equivalente, hemos obtenido en nuestro sistema un grado de cristalinidad aproximado de 70%.

Por otra parte, estos autores atribuyen al exponente  $n$  de la ecuación de Avrami valores que varían con la temperatura. Han obtenido valores de 2.8, 2.8, 4.1, 4.1 y 3 a las temperaturas de 19.5, 22, 25, 28 y 35°C respectivamente, para una muestra sin fraccionar de  $\bar{M}_n$ : 6700. Estas variaciones del exponente de Avrami las han atribuido a cambios en el modo de nucleación y a crecimiento de estructuras desordenadas que tienden a ordenarse con el aumento de temperatura. Sin embargo, nuestros resultados sobre muestras fraccionadas y en un amplio intervalo de temperaturas, indican claramente que la nucleación es homogénea en todos los casos y el crecimiento bidimensional, puesto que en todo el intervalo de temperaturas y para todas las fracciones estudiadas, se han obtenido regu-



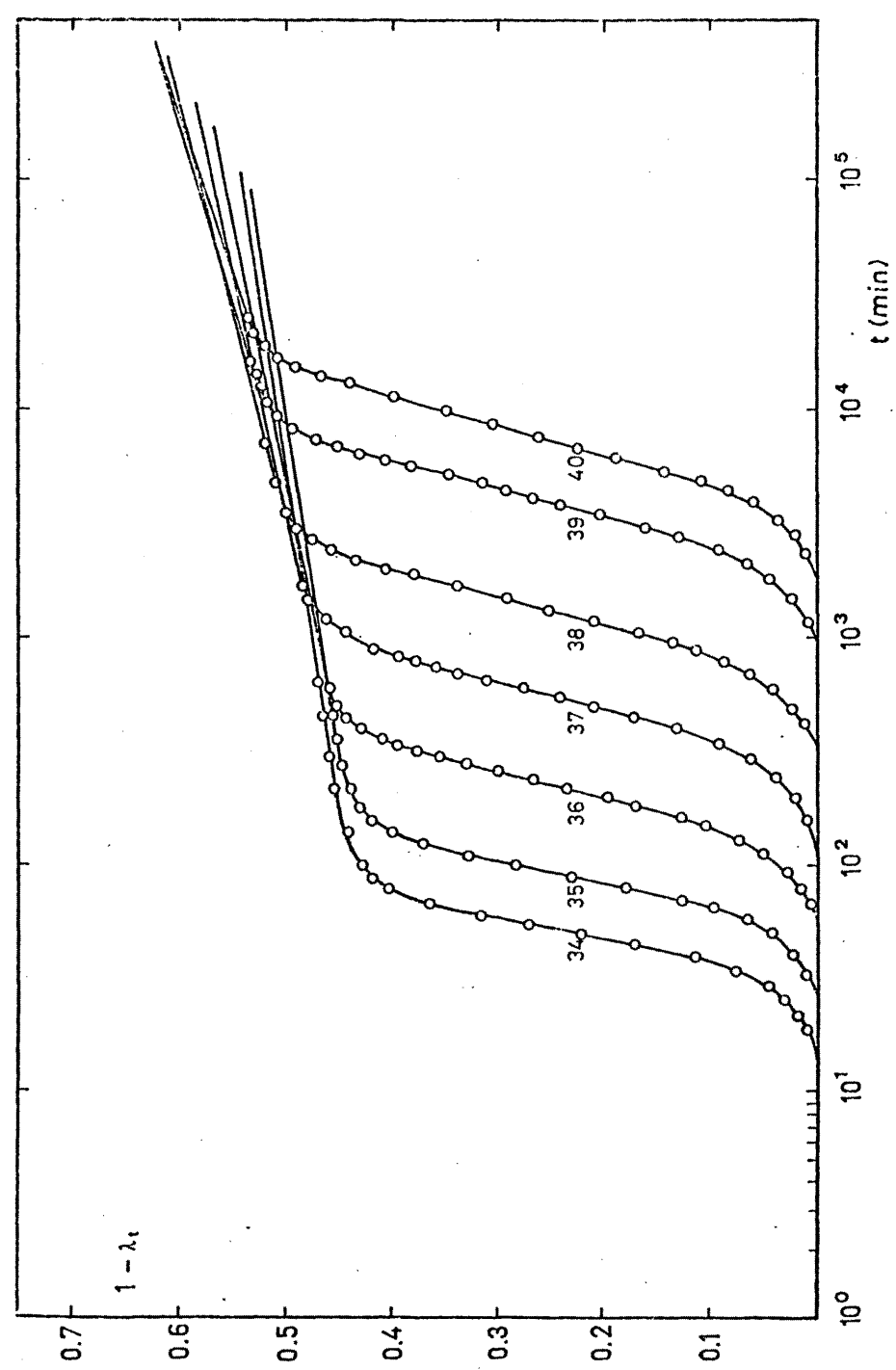


Fig. IV-8: Representación de  $(1 - \lambda_t)$  frente al logaritmo del tiempo para las temperaturas de cristalización indicadas.  $\bar{M}_n$ : 120000

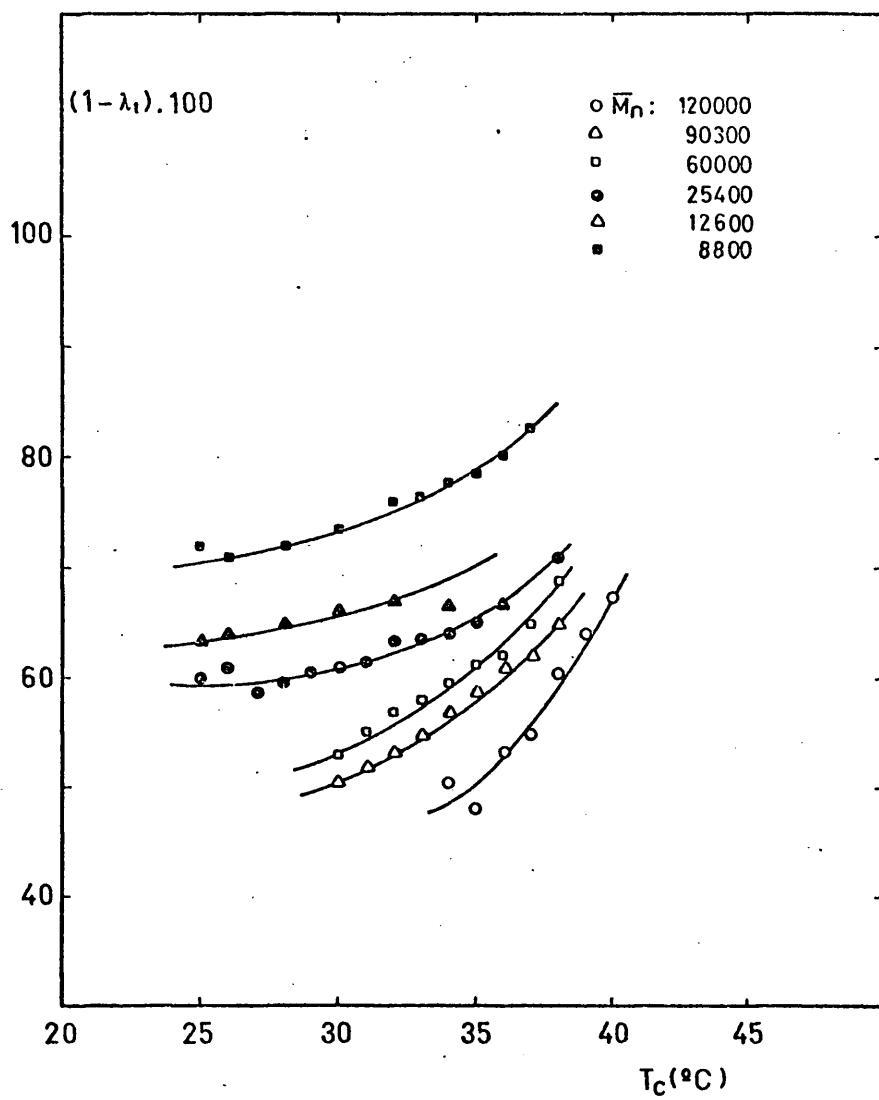


Fig. IV-9: Representación del porcentaje de cristalinidad frente a la temperatura de cristalización para las fracciones indicadas

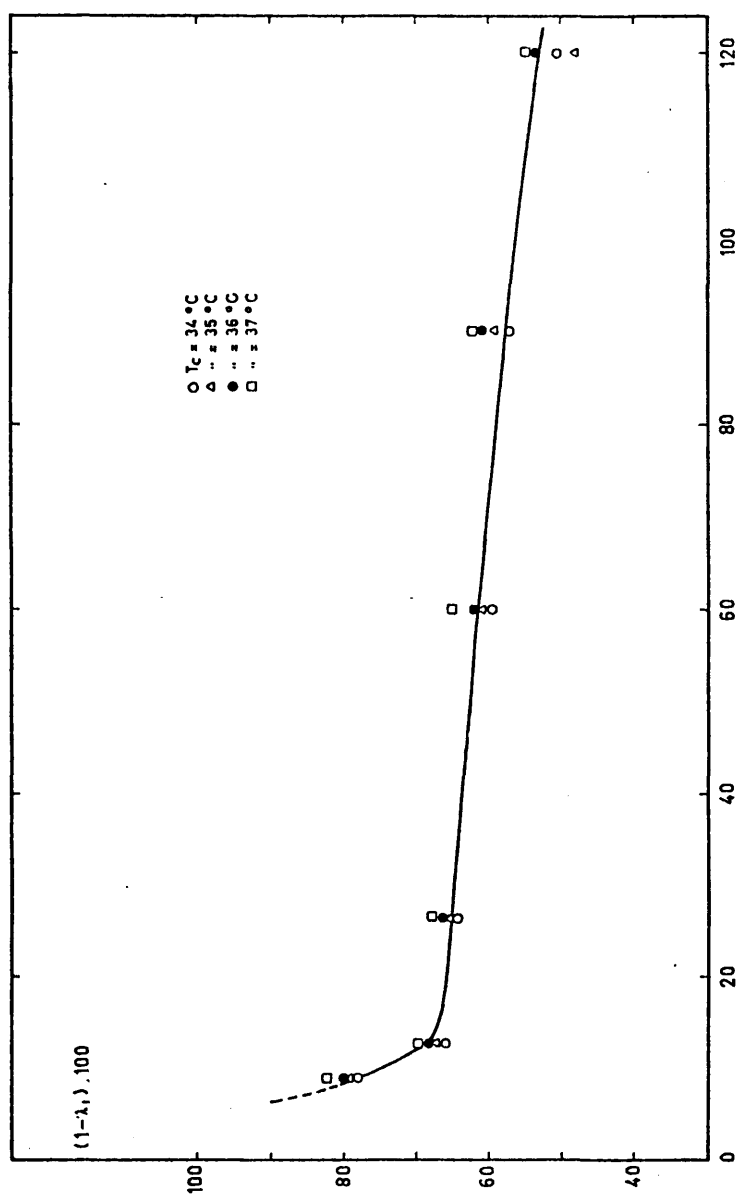


Fig. IV-10: Representación del porcentaje de cristalinidad frente al peso molecular para las temperaturas de cristalización indicadas

larmente y de forma reproducible valores de  $n = 3$ .

Sin duda alguna, los escasos datos experimentales obtenidos - por estos autores, les han inducido a establecer resultados totalmente erróneos e inexplicables sobre la cinética de cristalización de este sistema, resultados que, en forma lógica, no les coinciden con los obtenidos morfológicamente y en el crecimiento esferulítico por lo que, el establecimiento de la verdadera cinética de nucleación y posterior crecimiento en la cristalización del PDOL, ha sido el principal punto de partida en la realización de nuestros experimentos. Es evidente que no se pueden dar valores, para el exponente de Avrami, a los altos grados de subenfriamiento estudiados por estos autores y para los cuales las condiciones de equilibrio termodinámico no se han alcanzado. Es por ello que, cuando -- cristalizan a temperaturas superiores ( $35^{\circ}\text{C}$ ), obtienen el exponente  $n = 3$ , obtenido en nuestros resultados en todos los casos, exponente que, sin duda, habrían obtenido al realizar la cristalización a temperaturas más altas.

La variación en el exponente de Avrami, así como la discontinuidad observada al final de la transformación, sugeridas por estos autores, puede ser debida a una falta de homogeneidad en la muestra. Más adelante, en el análisis de la cristalización por microscopía óptica, comentaremos el desarrollo de dos modificaciones cristalinas (II y III) en el intervalo de temperaturas estudiado y su variación con la temperatura.

Por otro lado, la influencia del peso molecular sobre la velocidad de cristalización, en función de la temperatura de cristalización, es también muy pronunciada. Si se representa en una escala doble logarítmica el tiempo en que se alcanza el 10% de la transformación ( $\tau_{0.1}$ ) frente al peso molecular, esta dependencia es claramente manifiesta (figura IV-11).

En la región de pesos moleculares bajos, los tiempos de cristalización disminuyen enormemente a medida que aumenta el peso molecular, llegando a un valor prácticamente constante de la velocidad de cristalización a partir de un peso molecular aproximado de

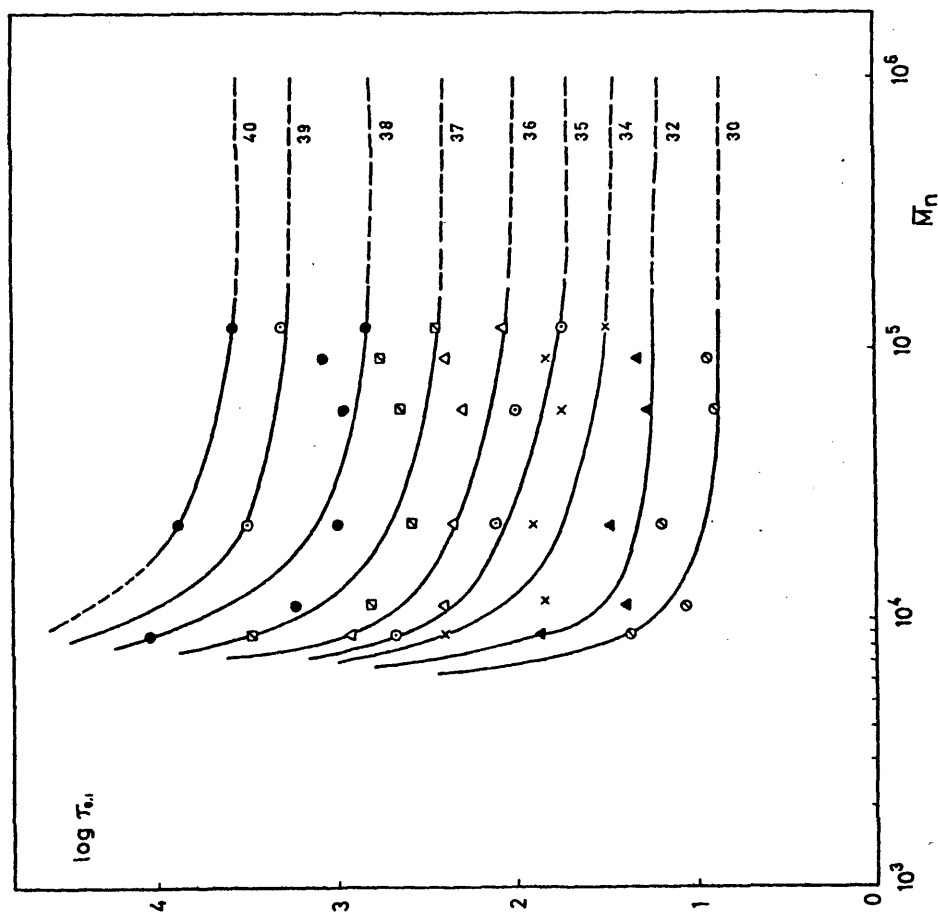


Fig. IV-11: Representación doble logarítmica de  $\tau_c$  frente al peso molecular para las temperaturas de cristalización . . . °C

60000 y en el intervalo de pesos moleculares estudiado. Esto indica que para pesos moleculares inferiores a 30000, la disminución de la velocidad para mayor  $T_c$  es debida al enorme incremento de la energía libre de nucleación, teniendo una influencia prácticamente despreciable el término de transporte debido a la poca viscosidad del medio. Esto ha sido descrito anteriormente para otros sistemas (37,79,80,81). Ahora bien, en todos estos sistemas y a partir de un peso molecular determinado, los tiempos de cristalización aumentaban con el peso molecular, es decir, las isotermas presentaban un mínimo. Ello se ha atribuido al aumento de la viscosidad del medio que influye decisivamente sobre el término de transporte y en la velocidad de crecimiento. Sin embargo, en nuestro sistema, en la región de pesos moleculares estudiada, no aparece tal mínimo, lo cual indica que la contribución de la viscosidad al término de transporte es prácticamente despreciable, así como que para pesos moleculares superiores a 30000, a una temperatura de cristalización determinada, la energía libre de nucleación no depende prácticamente del peso molecular. (64, 82,83), en el intervalo de pesos moleculares estudiado.

#### IV-3b.- ANALISIS DEL COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE LA CRISTALIZACION DE POLI(1,3-DIOXOLANO)

El análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización del PDOL se ha realizado por representación de una función de velocidad, tiempo necesario para que ocurra un tanto por ciento de la transformación, frente a la función de subenfriamiento, según la ecuación IV-44. Teniendo en cuenta que el mecanismo operativo de la nucleación o crecimiento no es directamente deducible a partir de datos cinéticos, la única aproximación posible es considerar los valores del exponente  $n$  de la ecuación de Avrami. Puesto que dicho exponente es, en nuestro caso, un número entero  $n = 3$ , puede suponerse en principio una nucleación homogénea y crecimen-

to bidimensional. Por tanto la ecuación de velocidad de cristalización, teniendo en cuenta la expresión IV-40 de  $\Delta F^*$ , puede escribirse de la forma:

$$\ln(\tau_{0.1})^{-1} = \ln(\tau_{0.1})_0^{-1} - \frac{E_D}{RT_c} - \frac{4 Q_s Q_u}{R \Delta H_u} \frac{T_m^0}{T_c \Delta T}$$

(IV-46)

en la que  $(\tau_{0.1})$  indica el tiempo necesario para que ocurra el 10% de la transformación.

Considerando que  $E_D$  es constante en el intervalo de temperaturas que corresponden a los datos dilatométricos, es posible obtener de una representación del  $\ln(\tau_{0.1})^{-1}$  frente a la función  $-(T_m^0/T_c \Delta T)$ , el valor de la pendiente. Ahora bien, este tratamiento exige la determinación de la temperatura de fusión en equilibrio y de la entalpía de fusión correspondiente, magnitudes que han sido determinadas experimentalmente de una forma independiente en el capítulo III y que corresponden a 366°K y 3700 cal/mol respectivamente.

La figura IV-12 muestra estos resultados para las fracciones estudiadas

Todas las pendientes son prácticamente iguales y los datos convergen hacia una única recta. Solamente para la fracción de menor peso molecular estos datos se desvían ligeramente con pendiente algo superior. Este resultado es distinto al obtenido para una gran variedad de polímeros (68,70,84) en un amplio intervalo de pesos moleculares, en los que a medida que el peso molecular disminuye las pendientes son cada vez menores, hecho que correspondía a cambios en el producto  $Q_s Q_u$ .

Que las pendientes no varíen en nuestro caso, debe corresponder a una constancia en el producto  $Q_s Q_u$  en todo el intervalo de pesos moleculares estudiado.

No es posible establecer independientemente la variación individual de las energías libres interfaciales. Una solución amplia-

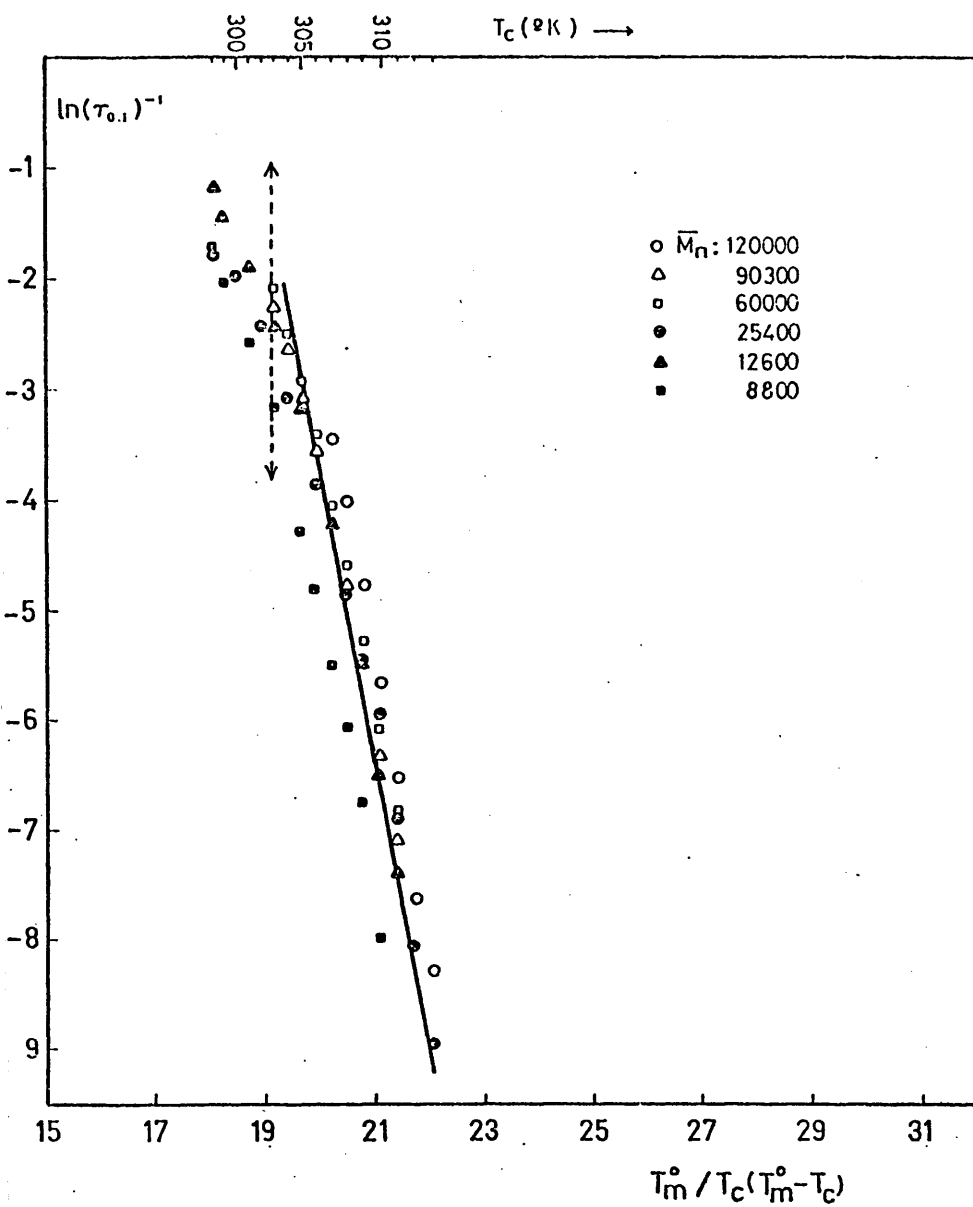


Fig. IV-12: Representación del  $\ln(\tau_{0.1})^{-1}$  frente a  $T_m^0/T_c(T_m^0 - T_c)$  para las fracciones de peso molecular indicado



mente utilizada (37,85) ha sido establecer un valor arbitrario para la energía libre interfacial lateral, valor que, generalmente, se hace corresponder a un 10% del calor de fusión. Si se adopta este criterio,  $\sigma_u$  es igual a 370 cal/mol, y del valor de la pendiente ( $4\sigma_e\sigma_u/R\Delta H_u$ ) de la figura IV-12, resulta un valor para  $\sigma_e$  de -13350 cal/mol. Para la fracción de peso molecular 8800 resultó un valor para  $\sigma_e$  de 13500 cal/mol.

En la figura IV-13 se ha representado el valor de la pendiente frente al peso molecular. Estos datos indican que para pesos moleculares superiores a 10000 el coeficiente de temperatura es independiente de la longitud de cadena. Resultados análogos han sido observados en el POE (86) para pesos moleculares superiores a 10000. Sin embargo son distintos a los resultados obtenidos para las fracciones de bajo peso molecular en polietileno (37) donde  $\sigma_e$  se mantiene constante (2500 cal/mol) hasta un peso molecular determinado y después aumenta hasta valores aproximadamente dobles del valor inicial (4600 cal/mol), a partir del cual vuelve a mantenerse constante.

Con estas consideraciones, el análisis teórico del coeficiente de temperatura de la nucleación puede realizarse mediante las ecuaciones propuestas por Mandelkern, Fatou y Howard (64,65), ecuaciones IV-37 y IV-38, de un modo directo, ya que no requiere más que la estipulación de la temperatura de fusión en equilibrio para peso molecular infinito, supuesto conocido el calor de fusión.

La ecuación IV-37, que da el valor crítico  $\xi^*$ , es una ecuación implícita que precisa de resolución. Los valores obtenidos están agrupados en la tabla IV-2, donde se han agrupado conjuntamente, para cada peso molecular, las temperaturas de fusión para distintas temperaturas de cristalización así como las temperaturas de fusión extrapoladas a la recta  $T_m = T_c$ .

Con los valores obtenidos para  $\xi^*$  y considerando para  $\sigma_u$  un valor constante de 370 cal/mol, se obtienen los valores de la energía libre de nucleación según la ecuación IV-38.

La representación de la ecuación IV-44 para el 10% de la ----

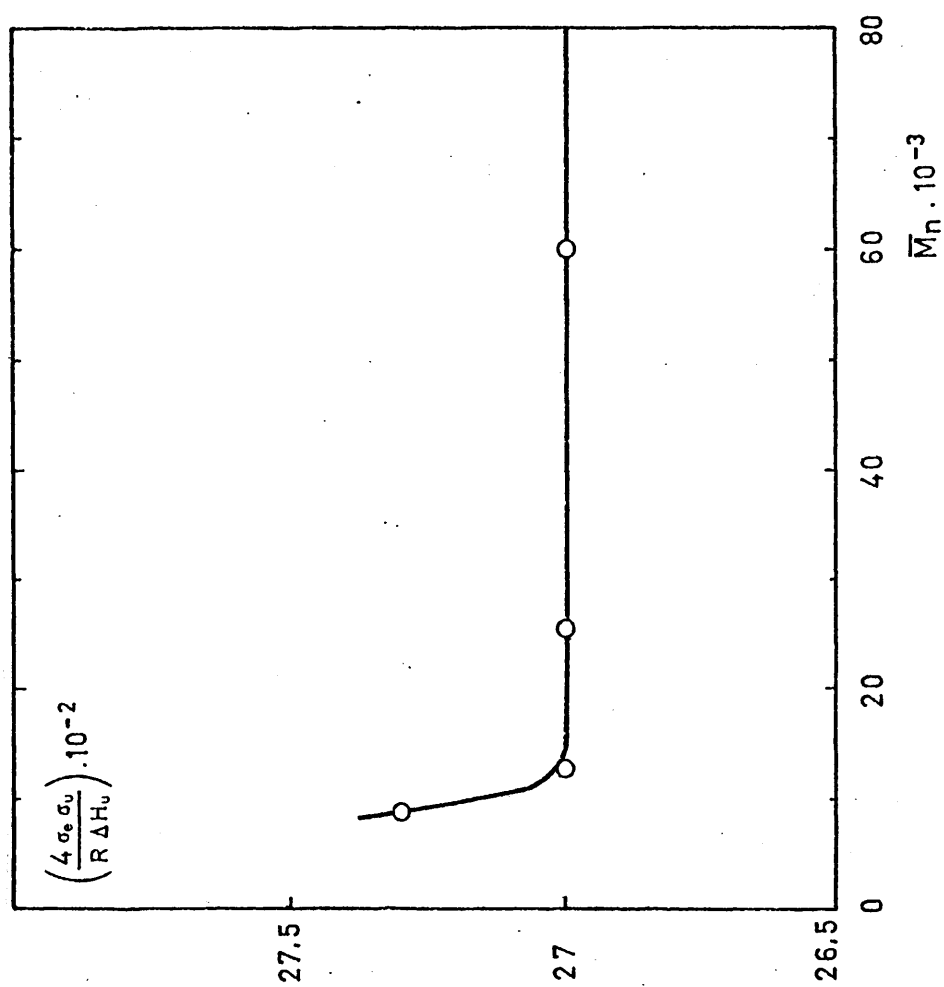


Fig. IV-13: Representación de las pendientes calculadas según la ecuación IV-46, frente al peso molecular

TABLA IV-2

Datos cinéticos del poli(1,3-dioxolano)

$T_m^0 = 366^\circ\text{K}$ ;  $\Delta H_U = 3700 \text{ cal/mol}$ ;  $Q_U = 370 \text{ cal/mol}$ ;  $Q_g = 13365 \text{ cal/mol}$  ( $Q_g = 13500 \text{ cal/mol}$  en  $\bar{M}_n: 8800$ )

BAJA CRISTALINIDAD

$\bar{M}_n$	$T_c(^{\circ}\text{K})$	$T_m(^{\circ}\text{K})$	$T_m \text{ extrap.}$	$\bar{M}_n$	$T_c(^{\circ}\text{K})$	$T_m(^{\circ}\text{K})$	$T_m \text{ extrap.}$
120000	307		44,87		298		39,08
	308	336,4	45,64		300		40,27
	309	336,9	46,45		302		41,54
	310		47,28		304	333,0	42,89
	311		48,14	25400	306		44,33
	312	338,4	49,03		308	334,6	45,87
	313	339,0	49,96		309	335,2	46,68
	314	340,1	50,92		310	336,0	47,52
60000	303		42,07		298		39,30
	304		42,75		299		39,90
	305		43,45		301		41,14
	306		44,18		303		42,47
	307		44,93		305	333,0	43,88
	308	335,2	45,71	12600	307	333,6	45,39
	309		46,51		309		47,02
	310	336,0	47,34		310	334,6	47,87
	311	336,5	48,21		311		48,76

TABLA IV-2 (continuación)

$\overline{M}_n$	$T_c(^{\circ}K)$	$T_m(^{\circ}K)$	$T_m$ extrap.
	298		39,90
	299		40,51
	301		41,78
	303	331,8	43,14
	305		44,59
8800	306	332,7	45,35
	307		46,14
	308	333,3	46,96
	309		47,80
	310	336,2	48,70
	311	337,0	49,61
			344

transformación, debe conducir a líneas rectas de pendiente  $-1$  en todo el intervalo de pesos moleculares. Esta representación corresponde a la figura IV-14 en la que se observa una buena concordancia a partir de una temperatura de cristalización de aproximadamente  $307^{\circ}\text{K}$ . A temperaturas de cristalización bajas, es decir, a relativamente grandes subenfriamientos, la pendiente de las rectas se aparta de la teórica ( $-1$ ).

Variaciones análogas, dando lugar a la postulación de dos pendientes distintas, han sido encontradas en el análisis cinético de la cristalización de PE (37) y en el POE (86). Aunque no existen cambios en los parámetros termodinámicos, la variación en el coeficiente puede, en principio, atribuirse a cambios morfológicos. De una parte, hay que tener en cuenta que las ecuaciones teóricas están desarrolladas para condiciones ideales de equilibrio termodinámico, y las mejores condiciones de equilibrio se obtienen desarrollando la cristalización a los mínimos subenfriamientos posibles.

De otra parte, cambios morfológicos con el subenfriamiento -- han sido reportados en el caso de estos polímeros (87). Esta podría ser la explicación de la desviación de las ecuaciones teóricas en nuestro caso para los subenfriamientos más elevados, región de cristalización comprendida entre  $298$  y  $307^{\circ}\text{K}$ , en la que se producen y que se estudiará con detalle en los siguientes apartados de este capítulo.

Los resultados obtenidos demuestran que en la región de pesos moleculares comprendidos entre  $120000$  y  $10000$ , no existe prácticamente variación en el valor de  $O_0$  y coincide con los resultados reportados para PE (37) y para otros polióxidos (70,88) ya que corresponde a la región en la que el tamaño crítico del núcleo es mucho más pequeño que la longitud de la cadena extendida, existiendo una morfología de cadena plegada. Por el contrario, la fracción de peso molecular  $8800$  presenta una cierta discrepancia con los resultados obtenidos en otros sistemas (70,89). Para que exista una función única de  $\Delta F^*/RT$  con pendiente  $-1$ , ha sido necesario asignar a  $O_0$  un valor, para este peso molecular, ligeramente superior ( $13500$ )

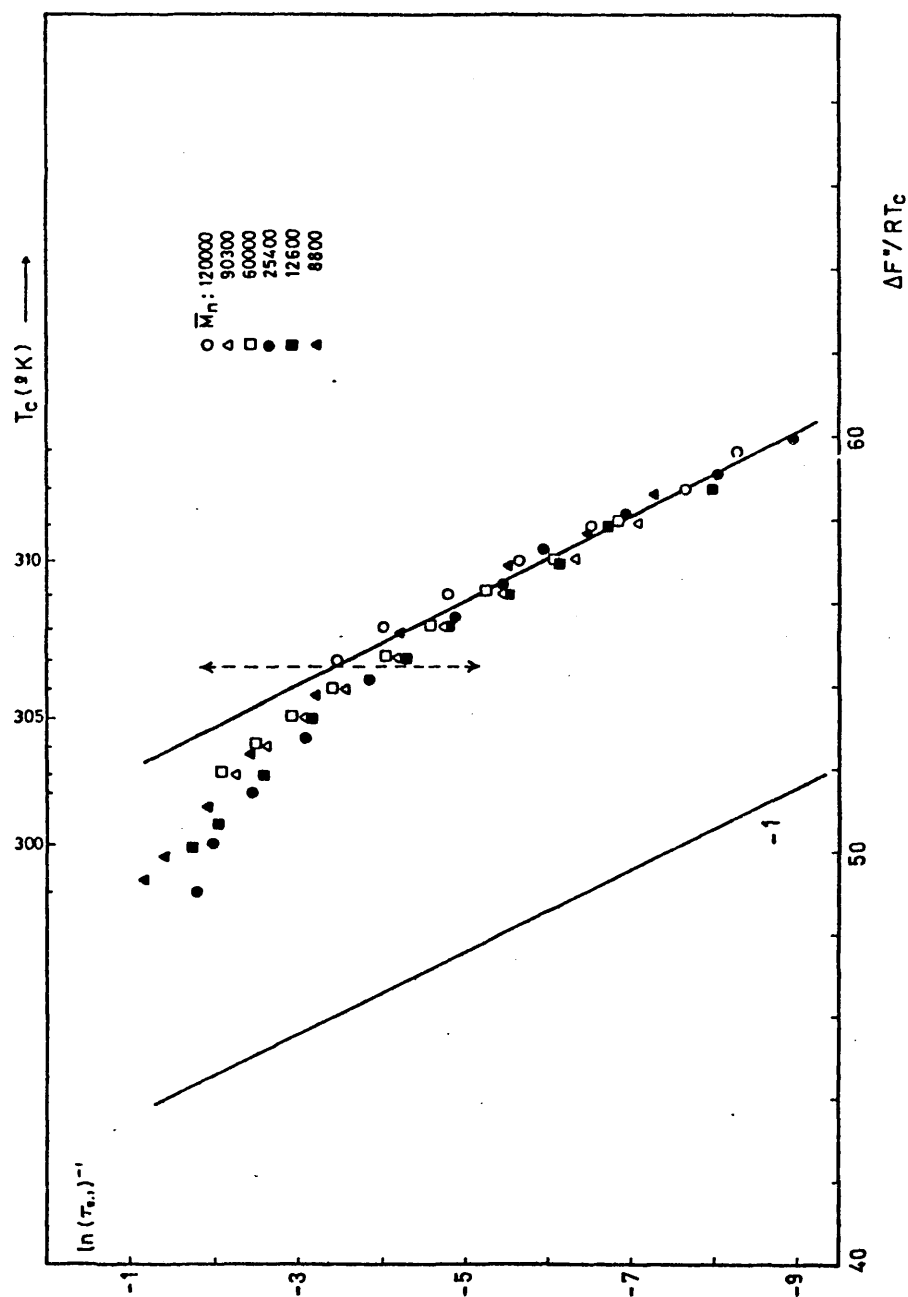


Fig. IV-14: Representación del  $\ln(\tau_a)^{-1}$  frente a  $\Delta F^*/RT_c$  para los pesos moleculares indicados

al que corresponde a las fracciones de más alto peso molecular --- (13350).

Resultados análogos han sido publicados para el caso del POE (86,90).

Esta diferencia puede tener explicación considerando que todo el desarrollo teórico está basado en la teoría de Flory-Huggins, -- la cual exige una distribución gaussiana de configuraciones, lo -- que solo se cumple a partir de un valor del número de enlaces de -- la cadena, valor muy superior al que corresponde a la fracción de peso molecular 8800.

Por otra parte, aún tratándose de fracciones, el peso molecular determinado debe corresponder a una distribución de pesos moleculares y la incertidumbre en este parámetro y en esta región, así como la existencia de irregularidades estructurales, no analiza---bles por las técnicas convencionales de caracterización, afectan -- fuertemente el comportamiento de cristalización.

No obstante, la buena concordancia entre los dos análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización en este polímero, -- indica que la cristalización viene controlada por la energía libre de nucleación y que cuando se estipulan los valores de las ener---gías libres interfaciales, la cinética de cristalización viene de terminada por una función única de dicha energía libre.

#### IV-3c.- MORFOLOGIA

Los escasos estudios morfológicos que han sido realizados sobre este sistema, se han obtenido sobre muestras de poli(1,3-dioxolano) sin fraccionar (32,33) o pobremente fraccionadas (78). Este hecho, unido al desconocimiento de las causas de la aparición -- de una segunda fase en la cristalización de este polímero, bajo de terminadas condiciones, nos han inducido al estudio morfológico de la cristalización y su variación con la temperatura de cristaliza---ción y con el peso molecular.

Para este fin, se han escogido tres fracciones en un interva-

lo de pesos moleculares comprendido entre 120000 y 8800. Las muestras cristalizadas isotérmicamente a temperaturas comprendidas entre 18 y 36°C, presentan dos fases ópticas cuando son observadas por el microscopio de luz polarizada. Estas son denominadas fase primera o central y fase segunda o externa. La fase central, correspondiente a la modificación III del cristal, funde a 65°C aproximadamente y con el tiempo se transforma en la fase externa. La fase externa funde a una temperatura algo inferior (aproximadamente 60°C) y corresponde a la modificación II del cristal. Estas temperaturas de fusión se han obtenido por observación directa en la platina calentable del microscopio a una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

La figura IV-15 muestra las esferulitas obtenidas por subenfriamiento rápido de la muestra de  $\bar{M}_n$ : 120000 en  $N_2$  líquido; los tamaños alcanzados son muy pequeños, del orden de 12 micras y difícilmente puede observarse la cruz de Malta. Las fracciones de pesos moleculares inferiores tienen un comportamiento similar.

Ahora bien, al aumentar la temperatura de cristalización el tamaño de las esferulitas aumenta y llega un momento en que, a una temperatura de cristalización determinada, que disminuye ligeramente en los pesos moleculares bajos, se nota claramente la aparición de núcleos distintos a las esferulitas anteriores y en los que posteriormente hay un cambio de morfología apareciendo una segunda fase. Las figuras IV-16 a IV-19 son ejemplos de la formación de este tipo de núcleos y su crecimiento posterior.

La aparición de estos núcleos tiene lugar a temperaturas de cristalización comprendidas entre los 18 y 34°C. Este segundo tipo de núcleos, denominado modificación III del cristal, tiene una estructura más desordenada, como puede apreciarse en la figura IV-20.

Por su aspecto fibrilar y después de los resultados obtenidos por dispersión de luz, podría tratarse de hedritas con simetría radial, en las cuales, generalmente, no hay delimitación birrefringente como consecuencia de que el eje principal de la indicatriz no es totalmente paralelo a la dirección de uno de los planos de



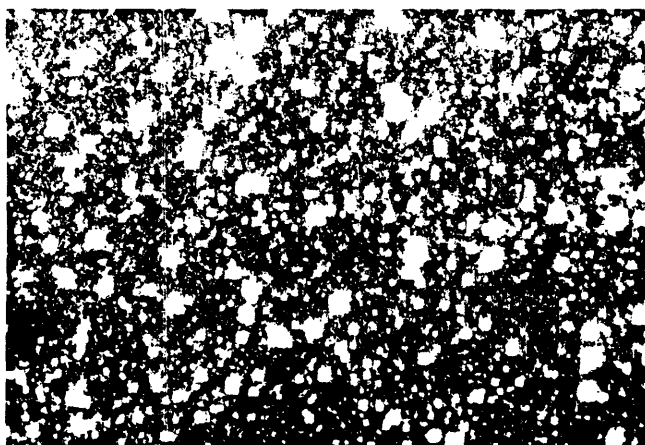


Fig. IV-15: Microfotografía de PDOL ( $\bar{M}_n$ : 120000) cristalizado en  $N_2$  líquido a partir del fundido. (17 mm  $\times$  0,1 mm)

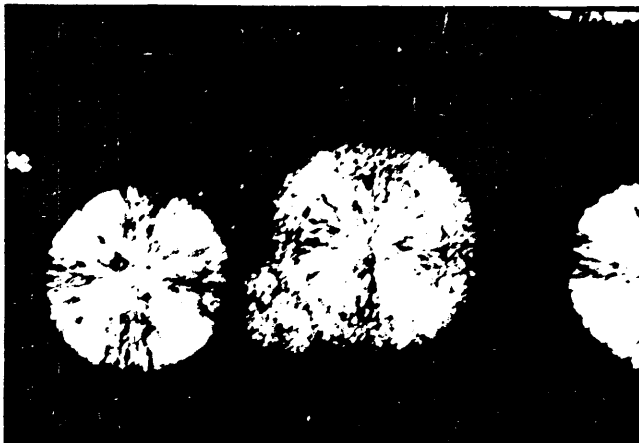


Fig. IV-16: (a)



Fig. IV-17: (b)



Fig. IV-18: (c)

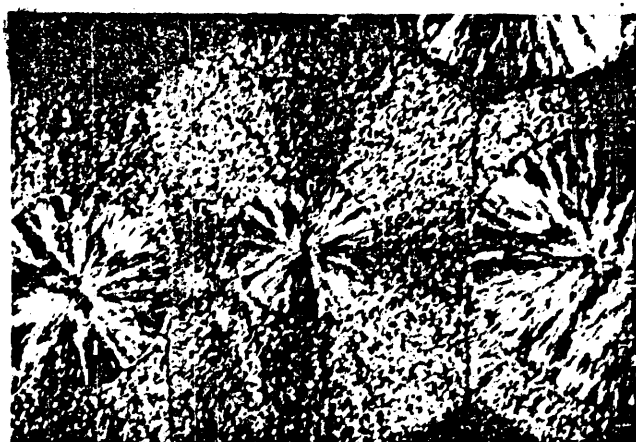


Fig. IV-19: (d)

Fig. IV-(16,17,18,19): Microfotografías del proceso de crecimiento de PDOL ( $\bar{M}_n$ : 120000) a 32°C. Tiempos de cristalización (min): (a): 44, (b): 49, (c): 56, (d): 68.

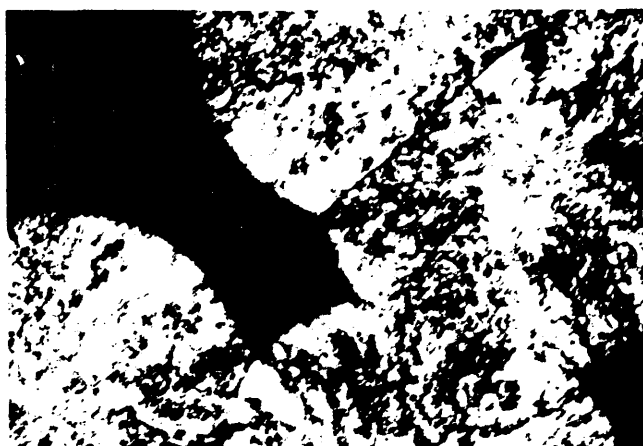


Fig. IV-20: Microfotografía de PDOL ( $\bar{M}_n$ : 25400) cristalizado a 32°C. Tiempo de cristalización 38 min.

polarización, salvo en ciertos núcleos, por condiciones determinadas en su zona de aparición, en los que ocurre lo contrario, mostrando un aspecto esferulítico. Tampoco puede descartarse la posibilidad de núcleos con morfología intermedia entre esferulítica y hedrítica.

La aparición de la segunda fase, claramente esferulítica como se observa en las figuras IV-19 y IV-21, depende del peso molecular y de la temperatura de cristalización.

Para las muestras de peso molecular 120000, los resultados obtenidos por microscopía óptica, presentan una temperatura de cristalización límite para la aparición de la segunda fase de 18°C hasta temperaturas de cristalización del orden de 36°C que es la temperatura máxima utilizada en este análisis, debido a los tiempos relativamente grandes de cristalización necesarios para el estudio morfológico a temperaturas de cristalización superiores. En esta zona de pesos moleculares, la aparición de la segunda fase es, en principio, esporádica. Ahora bien, cuando un núcleo de este tipo colisiona con una primera fase, esta última detiene su crecimiento y aparece la segunda fase, a partir de la cual sigue el crecimiento del conjunto, siendo la velocidad de crecimiento de la segunda fase superior a la del núcleo inicialmente formado. Todas estas consideraciones pueden observarse en las figuras IV-16 a IV-19 correspondientes a la cristalización isotérmica a una temperatura de cristalización de 32°C, de una muestra de  $\bar{M}_n$ : 120000.

En las muestras de pesos moleculares medios y bajos (25400 y 8800) el intervalo de temperaturas de cristalización de aparición de la segunda fase está, igualmente, entre los 20 y 40°C aproximadamente. Ahora bien, el número de núcleos formado por unidad de superficie es mucho menor con un notable aumento del tamaño de los mismos con el tiempo de cristalización, por lo cual la aparición de la segunda fase es mucho más lenta.

Por otra parte se ha observado que la aparición de la segunda fase tiene lugar cuando la primera fase adquiere un tamaño crítico, tamaño que depende de las condiciones de cristalización, y que al-

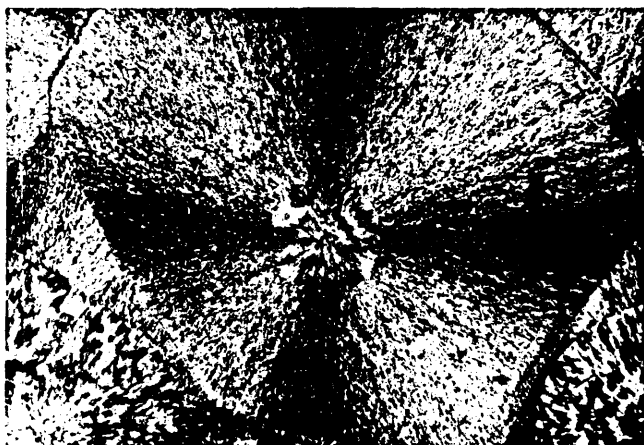


Fig. IV-21: Microfotografía de PDOL ( $\overline{M}_n$ : 60000) cristalizado a temperatura ambiente.

canzado este tamaño, se crean una serie de tensiones en la parte central de la primera fase que hacen que ésta se abra y varíe su refringencia, apareciendo seguidamente la segunda fase. Este cambio morfológico ocurre tanto en esferulitas aisladas como al colisionar una segunda fase, en crecimiento, con una primera fase. Las figuras IV-22 a IV-24 son ejemplos de estos cambios para las fracciones de peso molecular 120000 y 8800 respectivamente.

Mandelkern y Maxfield han analizado la influencia del peso molecular y de la temperatura de transición en la morfología de polietileno lineal (87), así como la de estos factores junto con la polidispersidad y constitución de la cadena, en polietileno ramificado de baja densidad (91).

En el primer caso, cuando las muestras son subenfriadas en  $N_2$  líquido, obtienen diferentes estructuras morfológicas dependiendo del peso molecular. Para pesos moleculares relativamente bajos, en un intervalo comprendido entre 15000 y 418000, se forman esferulitas bien desarrolladas apareciendo una extinción típica en forma de trébol de cuatro hojas, en los análisis correspondientes a la dispersión de luz a bajos ángulos; sin embargo, al aumentar el peso molecular, la morfología esferulítica se hace cada vez más imperfecta y para pesos moleculares del orden de 3 a 8 millones, se forman agregados laminares al azar. A cristalización isotérmica y dependiendo del peso molecular, se forman diferentes estructuras morfológicas que varían entre esferulitas más o menos distorsionadas y agregados cristalinos al azar, tendiendo a deformarse la morfología esferulítica al aumentar la temperatura de cristalización y el peso molecular. Los autores recogen estos resultados en lo que podríamos denominar "mapa morfológico" en el que delimitan las zonas de aparición de las diferentes estructuras en una representación peso molecular-temperatura de cristalización.

Los análisis de estos mismos autores sobre los diferentes tipos de morfología observados en polietileno ramificado de baja densidad (91) demuestran que cuando las muestras se someten a un subenfriamiento rápido, la estructura esferulítica se deteriora al

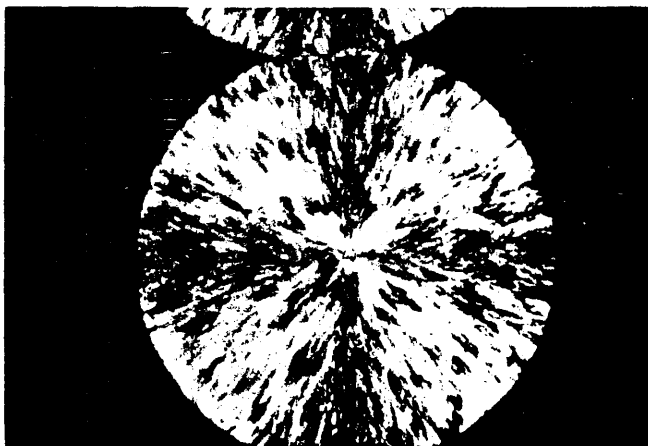


Fig. IV-22: (a)

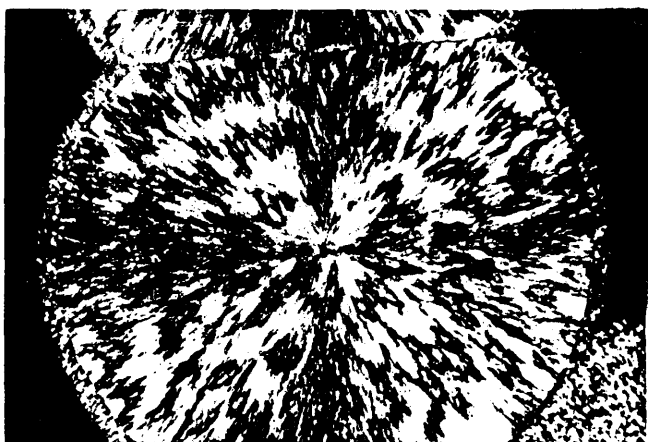


Fig. IV-23: (b)

Fig. IV-(22,23): Microfotografías del proceso de crecimiento de PDOL ( $\bar{M}_n$ : 120000) a 33°C. Aparición de la segunda fase. Tiempos de cristalización (min): (a): 200, (b): 270.



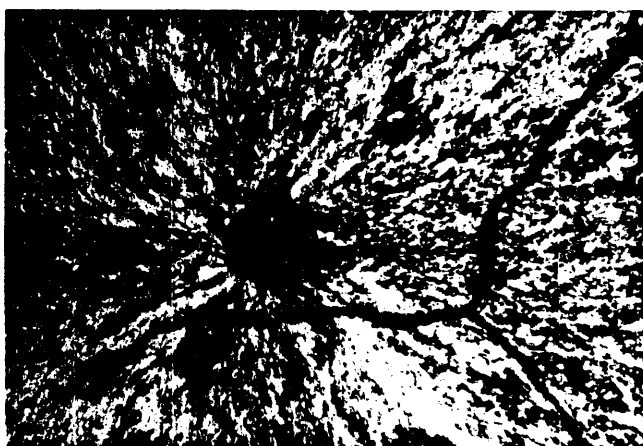


Fig. IV-24: Microfotografía de PDOL ( $\bar{M}_n$ : 8800) cristalizado a temperatura ambiente. (Centro de una hedrita).

aumentar el contenido de unidades enlazadas a la cadena principal. A cristalización isotérmica y con muestras fraccionadas, obtienen resultados análogos a los obtenidos para polietileno lineal, es decir, la estructura esferulítica se deforma y termina por perderse con aparición de agregados cristalinos más o menos al azar, al aumentar la temperatura de cristalización. Así pues, la polidispersidad de las muestras y la temperatura de cristalización son los factores determinantes de las "superestructuras moleculares".

Este cambio morfológico, dependiendo de las condiciones de cristalización, ha sido observado también en el polióxido de metileno (92-94), en el cual hay un cambio en la forma de cristalización, de esferulitas a hedritas, a una temperatura de cristalización de 158°C. Por debajo de esta temperatura, la morfología es esferulítica y por encima hedrítica con aparición esporádica de ovoides. Ahora bien, estos resultados han sido obtenidos sobre muestras sin fraccionar e indudablemente, el peso molecular influye decisivamente en la cristalización. Observaciones de este tipo han sido analizadas también para gutapercha (95) y poli(4-metil, penteno) (96).

Un hecho análogo a los anteriores parece resultar de las experiencias realizadas en el caso del poli(1,3-dioxolano) en el que grandes subenfriamientos de las muestras conducen a una estructura típicamente esferulítica, en tanto que la cristalización isotérmica de las mismas a temperaturas de cristalización superiores, conlleva a un progresivo deterioro de esta estructura con aparición de núcleos con estructura más desordenada, al aumentar la temperatura de cristalización. La estructura de estos núcleos tiende a la típicamente hedrítica, por lo que análogamente al polióxido de metileno, es admisible postular la existencia de un intervalo de temperaturas y de pesos moleculares en los que ocurra la transición entre ambas estructuras morfológicas.

Por otra parte, en la cristalización isotérmica de la gutapercha (95), las hedritas funden a una temperatura superior a la de las esferulitas. Este resultado es similar al encontrado en el

PDOL, donde la fase central funde a una temperatura superior a la de fusión de la fase externa.

Es obvio, por tanto, que en la cristalización isotérmica del PDOL se forman dos estructuras morfológicas bien delimitadas. A bajos subenfriamientos, la morfología resultante es de tipo esferulítico, mientras que a altas temperaturas de cristalización se forman hedritas existiendo un intervalo de temperaturas de cristalización, dependiendo del peso molecular, en el cual puedan formarse las dos estructuras morfológicas, ambas más o menos distorsionadas debido a su formación en un estado de transición. Las figuras IV-25 y IV-26 confirman el anterior resultado ya que representan, la primera, la formación de una hedrita en la cristalización isotérmica a 34°C de una muestra de  $\bar{M}_n$ : 120000 y la segunda, las esferulitas desarrolladas a su alrededor al pasar esta muestra a una temperatura de 0°C.

Con estas consideraciones podemos analizar más ampliamente -- los resultados obtenidos en el capítulo III, referentes a la fusión de varias fracciones de PDOL a diversas temperaturas de cristalización. En la figura III-10 se observa un cambio muy brusco de la temperatura de fusión, de la fracción de  $\bar{M}_n$ : 8800, para una temperatura de cristalización de 36°C. Este hecho, indica claramente que, para esta fracción, los 36°C es la temperatura de cristalización límite a partir de la cual la cristalización se desarrolla en forma de hedritas. Esta temperatura límite aumenta con el peso molecular. En la tabla IV-3 se han agrupado valores aproximados de temperaturas de cristalización límites a partir de las cuales se desarrolla fundamentalmente una morfología hedrítica.

En cuanto al tamaño que adquieren las esferulitas y hedritas, a transformación total, es muy diverso dependiendo del peso molecular y de la temperatura de cristalización. A temperaturas de cristalización comprendidas entre 30 y 35°C, las esferulitas correspondientes a las fracciones de pesos moleculares bajos, llegan a tener diámetros superiores al centímetro (considerando la suma de los diámetros de la primera y segunda fase). Sin embargo, las esfe

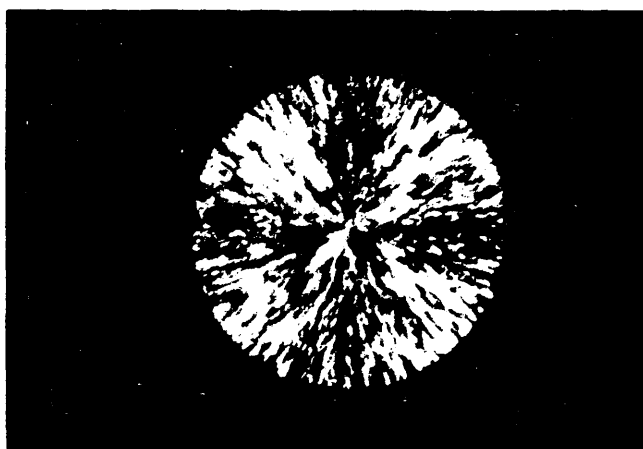


Fig. IV-25: Microfotografía de PDOL ( $\overline{M}_n$ : 120000) cristalizado a 34°C. Tiempo de cristalización 400 min.



Fig. IV-26: Microfotografía de PDOL ( $\overline{M}_n$ : 120000) cristalizado a 34°C durante 350 min. (formación de hedritas) y subenfriado rápidamente a 0°C (crecimiento de esferulitas a su alrededor).

TABLA III-3

$\overline{M}_n$	$T_c(\text{límite}) (^\circ\text{C})$
120000	> 41
60000	> 41
25400	> 37
12600	> 37
8800	36

culitas correspondientes a la fracción de mayor peso molecular, sólo adquieren tamaños de aproximadamente 1 mm de diámetro a temperaturas de cristalización del orden de 35 a 38°C.

Como complemento a este estudio microscópico, se ha utilizado la técnica de dispersión de luz a ángulos pequeños (SALS), descrita por Stein (97,98). En resumen, la técnica consiste en la medida de la intensidad de luz dispersada por una determinada muestra al pasar por ella un rayo polarizado procedente de una fuente de rayos laser.

Considerando las esferulitas como esferas homogéneas anisótropicas se obtiene, para la intensidad de luz, una expresión de la forma:

$$I_{Hv} = K V^2 \left[ \frac{3}{U^3} (a_t - a_r) \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\mu \cos\mu (4 \sin U - U \cos U - 3 \text{Si}U) \right]^2 \quad (\text{IV-47})$$

donde:

K : Constante de proporcionalidad

V : Volumen dispersado de la esferulita

$\alpha_t$ : Polarizabilidad tangencial de la esferulita

$\alpha_r$ : " radial " " "

$\theta$ : Angulo polar dispersado

$\mu$ : " azimutal dispersado

$U$ : Angulo reducido =  $\frac{4\pi\bar{R}}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$

$\bar{R}$ : Radio medio de las esferulitas

$\lambda$ : Longitud de onda

$$\text{Si } U = \int_0^U \frac{\text{sen } x}{x} dx$$

Llamando  $\theta_{\max}$  al máximo ángulo polar dispersado ( $\mu = 45^\circ$ ) y considerando que la mayor intensidad se obtiene para  $U_{\max} = 4,1$ , el radio medio de las esferulitas puede obtenerse por la relación:

$$\bar{R} = \frac{4,1 \lambda}{4\pi \sin(\theta_{\max}/2)} \quad (\text{IV-48})$$

Los análisis realizados por esta técnica sobre tres fracciones de PDOL de  $\bar{M}_n$ : 120000, 29000 y 8400, indican que cuando son subenfriadas rápidamente en  $N_2$  líquido todas ellas presentan una morfología claramente esferulítica, morfología que no puede resolverse por observación directa en el microscopio óptico. La figura IV-27 es un ejemplo para la fracción de peso molecular 120000. Los tamaños de las esferulitas calculados a partir de la expresión IV-48 son aproximadamente iguales a los obtenidos por microscopía.

Ahora bien, cuando las muestras se cristalizan a temperaturas del orden de  $-70^\circ\text{C}$ , la fracción de mayor peso molecular seguía manteniendo una estructura esferulítica, la de peso molecular 29000 presentaba una estructura distorsionada intermedia entre esferulítica y hedrítica, y en la de  $\bar{M}_n$ : 8400 prácticamente había desaparecido la estructura esferulítica. En las figuras IV-28, IV-29 y IV-30 se observan ejemplos de las fotografías obtenidas a esta temperatura de cristalización.

A temperaturas de cristalización superiores, la morfología re-

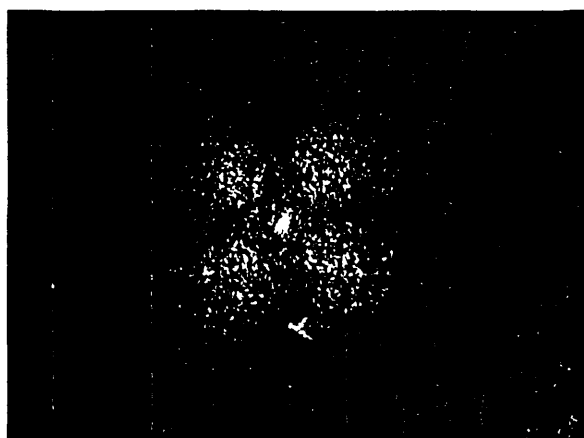


Fig. IV-27: Microfotografía por difusión de luz a bajos ángulos ( $H_V$ ) de PDOL ( $M_n$ : 120000) cristalizada en  $N_2$  líquida.



Fig. IV-28: (a)

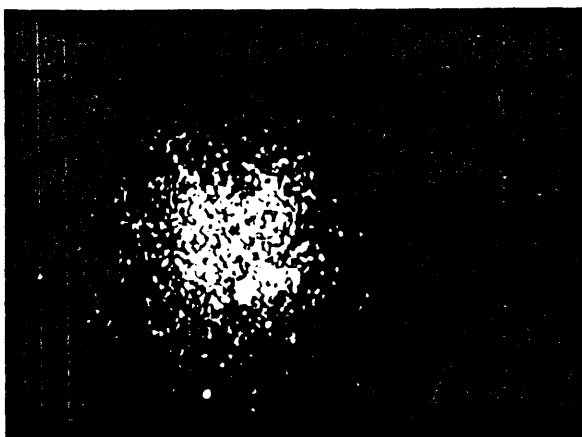


Fig. IV-29: (b)

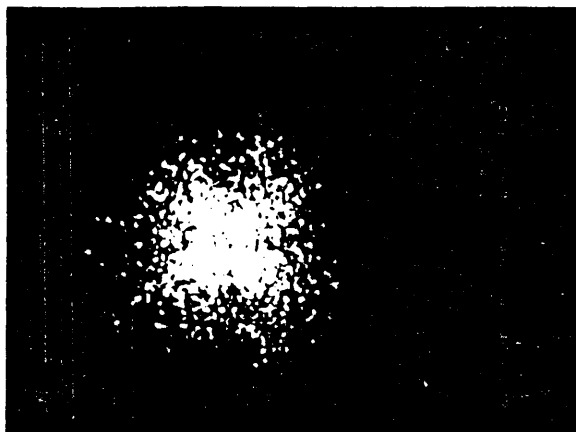


Fig. IV-30: (c)

Fig. IV-(28,29,30): Microfotografías por difusión de luz a bajos ángulos ( $H_V$ ) de fracciones de PDOL cristalizadas a  $-70^\circ\text{C}$ .  
 (a)  $M_n$ : 120000, (b)  $M_n$ : 29000, (c)  $M_n$ : 8400



163 h.

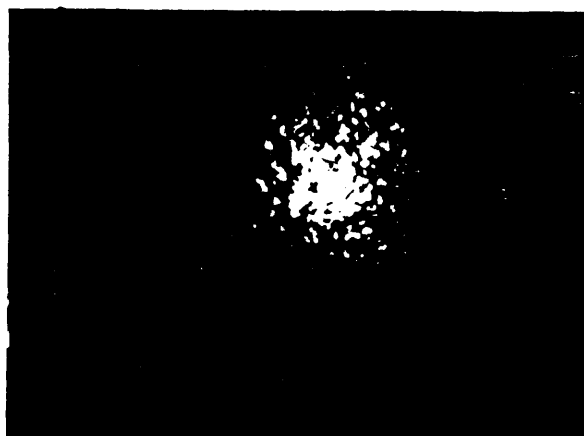


Fig. IV-31: Microfotografía por difusión de luz a bajos ángulos ( $H_V$ ) de PDOL ( $M_n$ : 120000). Temperatura de cristalización: 30°C. Tiempo de cristalización: 96h

sultante mediante análisis por dispersión de la luz a pequeños ángulos es, para pesos moleculares altos, intermedia entre esferulítica y hedrítica, aproximándose más a una morfología típicamente hedrítica cuanto más disminuye el peso molecular y a temperaturas de cristalización altas (figura IV-31). Ahora bien, las limitaciones del método de análisis han hecho que no se haya podido cristalizar a temperaturas superiores a los 32°C, con lo cual podemos -- pensar que la estructura hedrítica se obtendrá, para un peso molecular de 120000, a temperaturas de cristalización superiores a los 40°C y ligeramente inferiores para los pesos moleculares más bajos.

Estos resultados confirman la existencia de dos formas morfológicas (esferulítica y hedrítica) dependiendo de las condiciones de cristalización.

#### IV-3d.- ANALISIS DE LA CRISTALIZACION POR MICROSCOPIA OPTICA

Los análisis correspondientes a la observación microscópica del proceso de cristalización a partir del fundido se han llevado a cabo sobre tres muestras de PDOL de pesos moleculares 120000, 25400 y 8800 y en un intervalo de temperaturas comprendido entre - 25 y 36°C.

Las figuras IV-32 a IV-34 representan el aumento del radio de las esferulitas con el tiempo, y a partir de las pendientes de las rectas obtenidas, se ha evaluado la velocidad de crecimiento (G). En las isotermas de todas las fracciones estudiadas se aprecia una discontinuidad en la variación lineal del radio con el tiempo, discontinuidad que se traduce para las fracciones de pesos moleculares 25400 y 120000, en un aumento de la velocidad de cristalización. En la fracción de menor peso molecular, y en el intervalo de temperaturas de cristalización estudiado, tal discontinuidad no -- existe y las curvas de cristalización son típicas de crecimiento -- esferulítico, en las que la velocidad de cristalización deja de -- ser lineal al impedirse unos núcleos sobre otros.

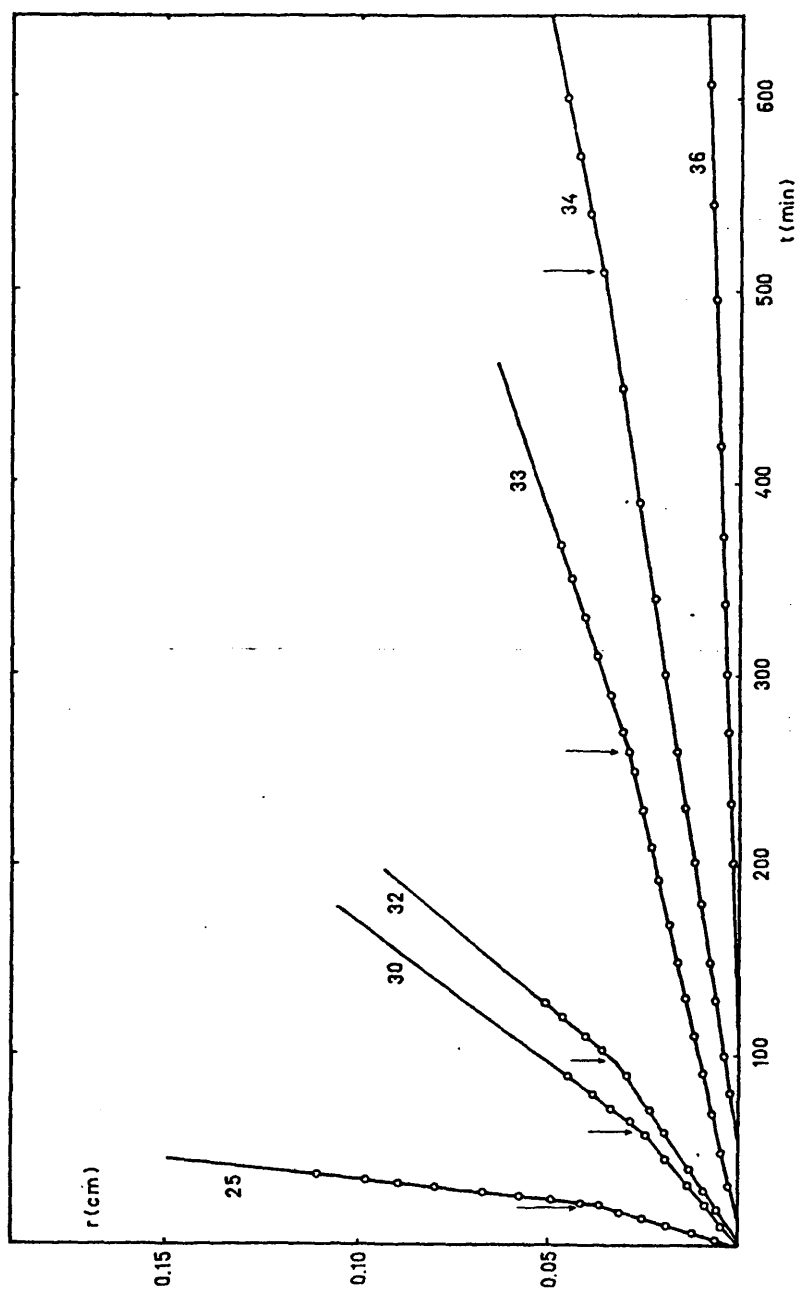


Fig. IV-32: Crecimiento de PDOL ( $\bar{M}_n$ : 120000) a las temperaturas de cristalización indicadas

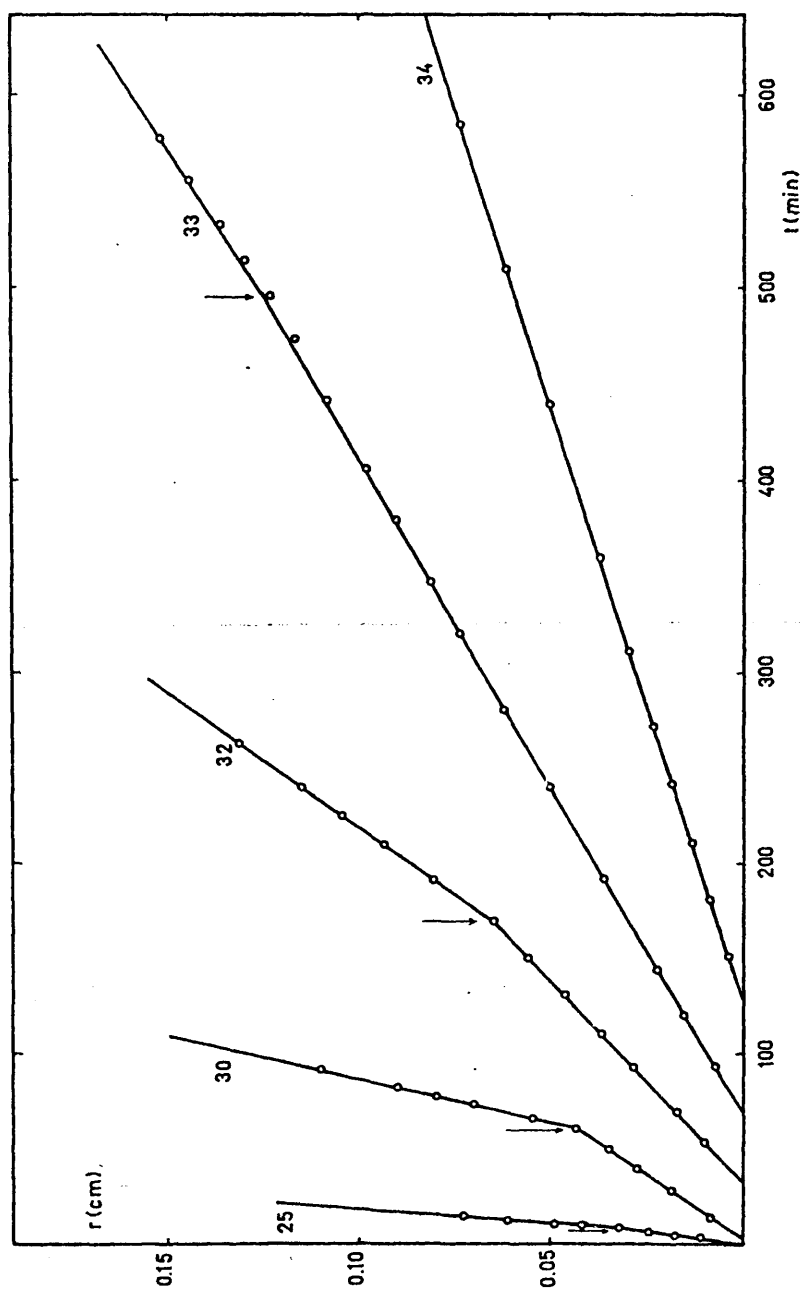


Fig. IV-33: Crecimiento de PDOL ( $\bar{M}_n$ : 25400) a las temperaturas de cristalización indicadas

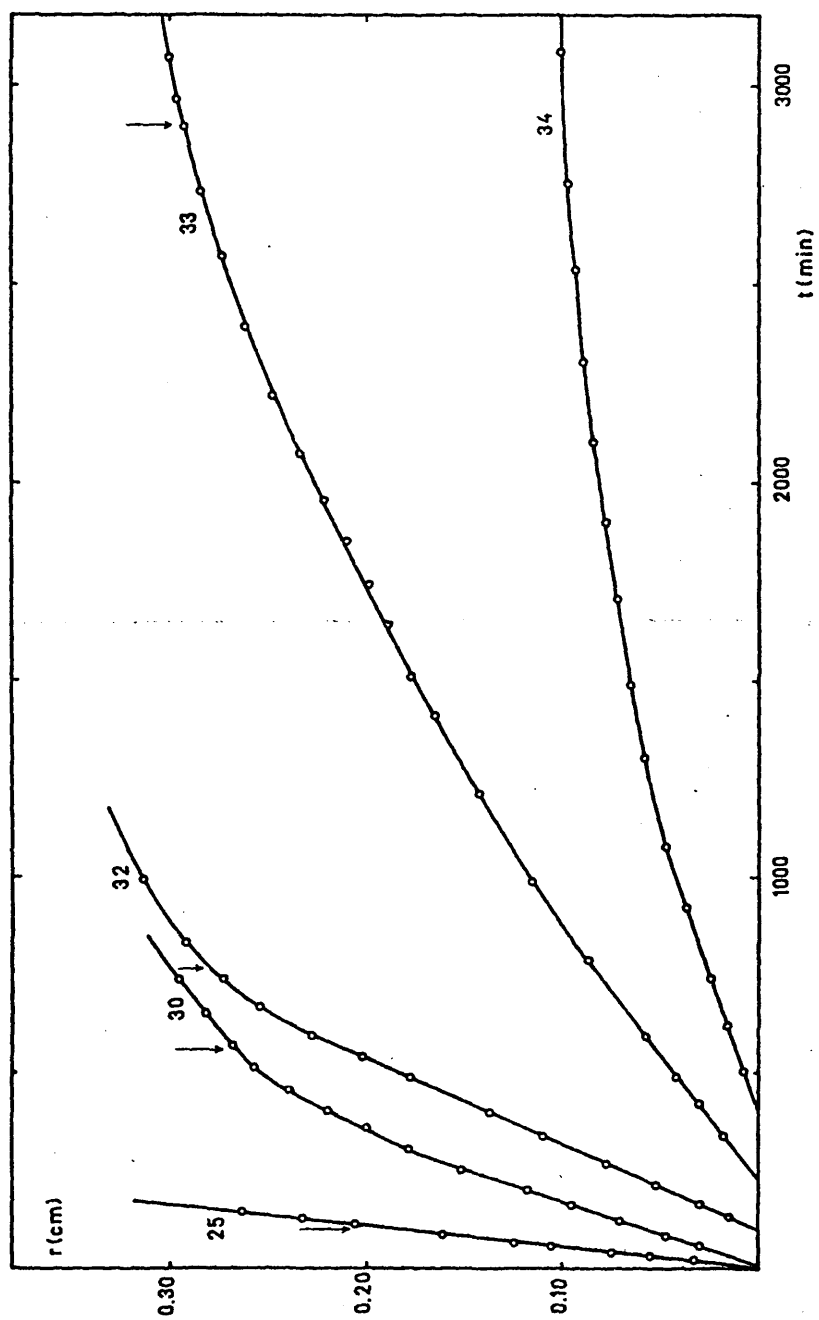


Fig. IV-34: Crecimiento de PDOL ( $\overline{M}_n$ : 8800) a las temperaturas de cristalización indicadas

Este hecho significativo da lugar a la obtención de dos velocidades de cristalización, una velocidad  $G_1$  correspondiente a la primera parte de las isotermas y una velocidad  $G_2$  (superior a  $G_1$ ) correspondiente a la segunda parte de las mismas y a la aparición de una nueva estructura morfológica.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el anterior apartado, correspondiente a las variaciones morfológicas que presenta este polímero, la velocidad de crecimiento  $G_1$  debe corresponder a la fase hedrítica, mientras que la  $G_2$  corresponderá a la esferulítica. Tal como se mostró en el anterior apartado, la fase esferulítica posee mayor ordenación cristalina que la hedrítica presentando la extinción típica en forma de cruz de Malta. (Las flechas de las figuras indican el momento en que se aprecia la aparición de la segunda estructura).

Hemos de señalar que en el caso de la fracción de  $\bar{M}_n$ : 8800, los tiempos de cristalización, a temperaturas de cristalización superiores a 30°C, son relativamente grandes y por otra parte existen dificultades para la obtención de filmes homogéneos por la poca viscosidad que presenta la muestra. Por esta razón y debido, -- por otra parte, a la colisión con otros núcleos cuando el núcleo en crecimiento adquiere un cierto tamaño (0,2 cm de radio aproximadamente), la velocidad de crecimiento deja de ser lineal, por lo cual no se puede medir la correspondiente a la segunda estructura ( $G_2$ ). A subenfriamientos relativamente altos (temperatura de cristalización de 25°C), no existe una variación apreciable entre  $G_1$  y  $G_2$ . Sin embargo, limitaciones experimentales a la hora de cristallar isotérmicamente a temperaturas más bajas, han impedido la realización del análisis del crecimiento a temperaturas del orden de 15 a 23°C. No obstante, a estas temperaturas de cristalización, el comportamiento ha de ser análogo al de las muestras de peso molecular superior, con aumento de la velocidad de cristalización en el momento de la aparición de la fase esferulítica.

Como se observa en las figuras IV-32 a IV-34, para todas las fracciones y en todo el intervalo de temperaturas de cristaliza---

ción estudiado, el tiempo de aparición de la segunda estructura -- morfológica depende, de la temperatura de cristalización, aumentando con ella. De esta forma, en la fracción de  $\bar{M}_n$ : 120000 y para -- una temperatura de cristalización de 30°C, el tiempo de aparición corresponde a 60 min., mientras que para temperaturas de cristalización del orden de 36°C, el cambio de pendiente no tiene lugar -- hasta los 6000 min.

La tabla IV-4 recoge las velocidades de cristalización obtenidas para las tres fracciones y para cada una de las temperaturas -- de cristalización estudiadas y en la figura IV-35 se recoge la variación del  $\ln G_1$  y  $\ln G_2$  frente a la temperatura de cristalización. La velocidad de crecimiento disminuye notablemente al aumentar la temperatura de cristalización así como para los subenfriamientos -- más bajos.

Por otra parte, en la figura IV-36 se observa la variación de la velocidad de crecimiento con el peso molecular. A temperaturas de cristalización de 30 a 32°C, no hay variación apreciable en la velocidad de crecimiento; ahora bien, para una temperatura de cristalización de 25°C y del orden de 33°C o superiores, la velocidad de crecimiento, para la fracción de menor peso molecular, disminuye apreciablemente, como era de esperar según los resultados dilatométricos obtenidos para el mismo intervalo de temperaturas de -- cristalización. Como se anotó en el apartado correspondiente a la cristalización dilatométrica, la acusada disminución de la velocidad de crecimiento en la región de bajos pesos moleculares, a una determinada temperatura de cristalización, es debida al enorme incremento de la energía libre de nucleación en el proceso de cristalización.

En el análisis de la cristalización a partir del fundido en -- diversos polímeros y muy en especial en polietileno, (37,40), se -- ha encontrado un máximo en la velocidad de cristalización para determinados pesos moleculares. El hecho de que no se detecte un máximo apreciable en nuestro caso, implica la escasa influencia del término de transporte ( $E_D$ ), correspondiente a la ecuación IV-24, --

TABLA IV-4

(Velocidades de crecimiento del PDOL)

$\bar{M}_n$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$G_1 \cdot 10^4$ (cm/min)	$G_2 \cdot 10^4$ (cm/min)
120000	25	18,0	25,0
	30	4,3	7,0
	32	3,5	6,1
	33	1,2	1,7
	34	0,8	1,0
	36	0,2	-
25400	25	39,0	69,0
	30	7,5	21,7
	32	4,7	7,1
	33	2,8	3,1
	34	1,6	-
8800	25	20,0	20,0
	30	6,3	-
	32	4,6	-
	33	1,6	-
	34	0,7	-



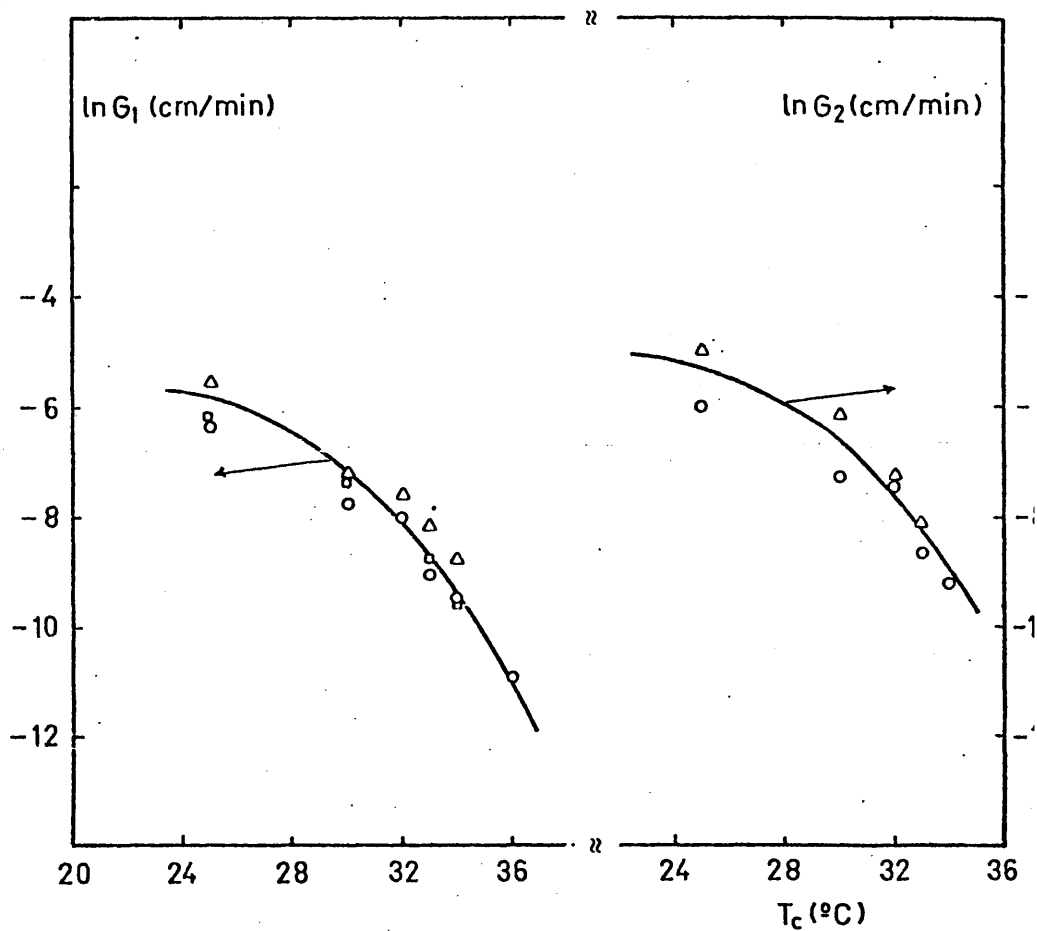


Fig. IV-35: Variación de la velocidad de crecimiento de PDOL (1ª y 2ª fase) con la temperatura de cristalización

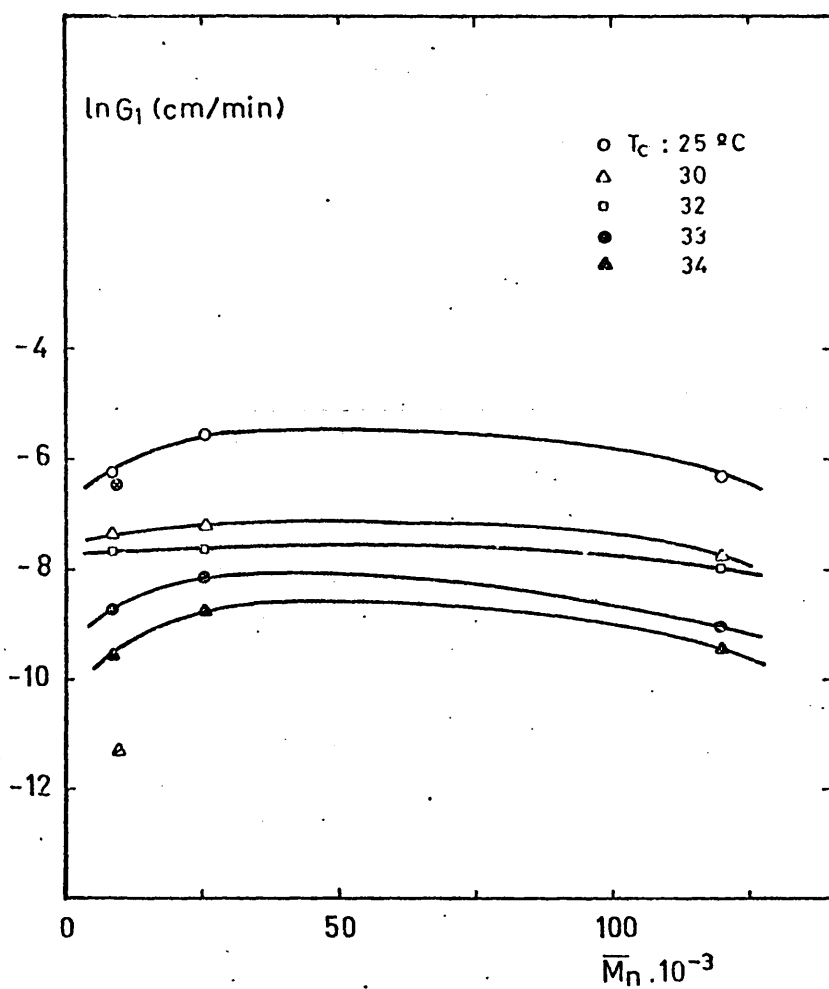


Fig. IV-36: Dependencia de la velocidad de crecimiento de PDOL (1ª fase) con el peso molecular  
 Datos de Prud' Homme (78): ○ T<sub>c</sub>: 25°C; △ T<sub>c</sub>: 34°C

en el proceso, cuando aumenta el peso molecular. Este resultado -- concuerda con el obtenido en el análisis de la velocidad de nucleación por dilatometría, en el cual, el término de transporte no parecía tener importancia en la nucleación ni aún en los pesos moleculares más altos.

Por otra parte, se ha realizado el análisis del coeficiente -- de temperatura del proceso de crecimiento de forma análoga a la desarrollada en los análisis dilatométricos correspondientes a la nucleación. Así pues, de la representación de la ecuación IV-42, se obtiene el valor del producto  $O_e O_u$ . La figura IV-37 muestra esta -- representación para las dos velocidades de crecimiento,  $G_1$  y  $G_2$ . -- Tanto en un caso como en otro, los resultados son análogos a los -- obtenidos por dilatometría. Todos los puntos, exceptuando algunos de los correspondientes a los altos subenfriamientos, se ajustan a una única recta de pendiente idéntica a la obtenida en los análisis dilatométricos ( $K' = 2700$ ). Ello implica que el producto  $O_e O_u$  -- se mantiene constante en todo el intervalo de pesos moleculares estudiado y su valor coincide con el obtenido por dilatometría,  $O_e O_u = 4945050 \text{ cal}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ .

Análogamente a los resultados dilatométricos, una representación del  $\ln G$  frente a  $\Delta F^*/RT$ , debe conducir a líneas rectas de pendiente  $-1$  en todo el intervalo de pesos moleculares. Esta representación corresponde a la figura IV-38 en la que se observa una buena concordancia a partir de una temperatura de cristalización de  $-30^\circ\text{C}$ .

Por último es de interés hacer un estudio comparativo con los datos publicados, durante el desarrollo de esta investigación, por Prud' Homme y col. (78), sobre velocidad de crecimiento de una muestra de  $\bar{M}_n$ : 9400. En primer lugar, los datos presentados en esta Memoria sobre el análisis isotérmico de la velocidad de crecimiento de una muestra de  $\bar{M}_n$ : 8800, concuerdan con los obtenidos -- por estos autores para altos subenfriamientos. En la figura IV-36 se han representado estos valores conjuntamente con nuestros resultados. Sin embargo, hay que hacer notar que no pueden obtenerse va-

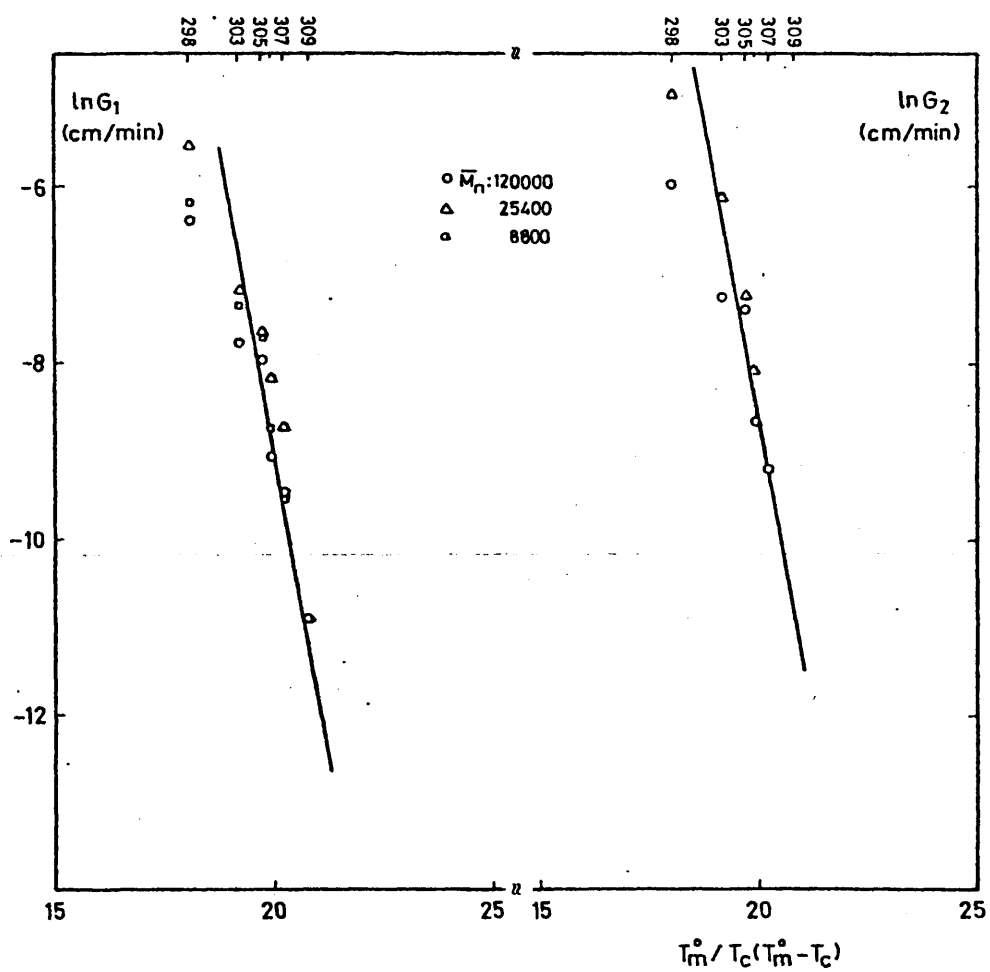


Fig. IV-37: Dependencia de la velocidad de crecimiento de PDOL (1ª y 2ª fase) con  $T_m^0 / T_c(T_m^0 - T_c)$

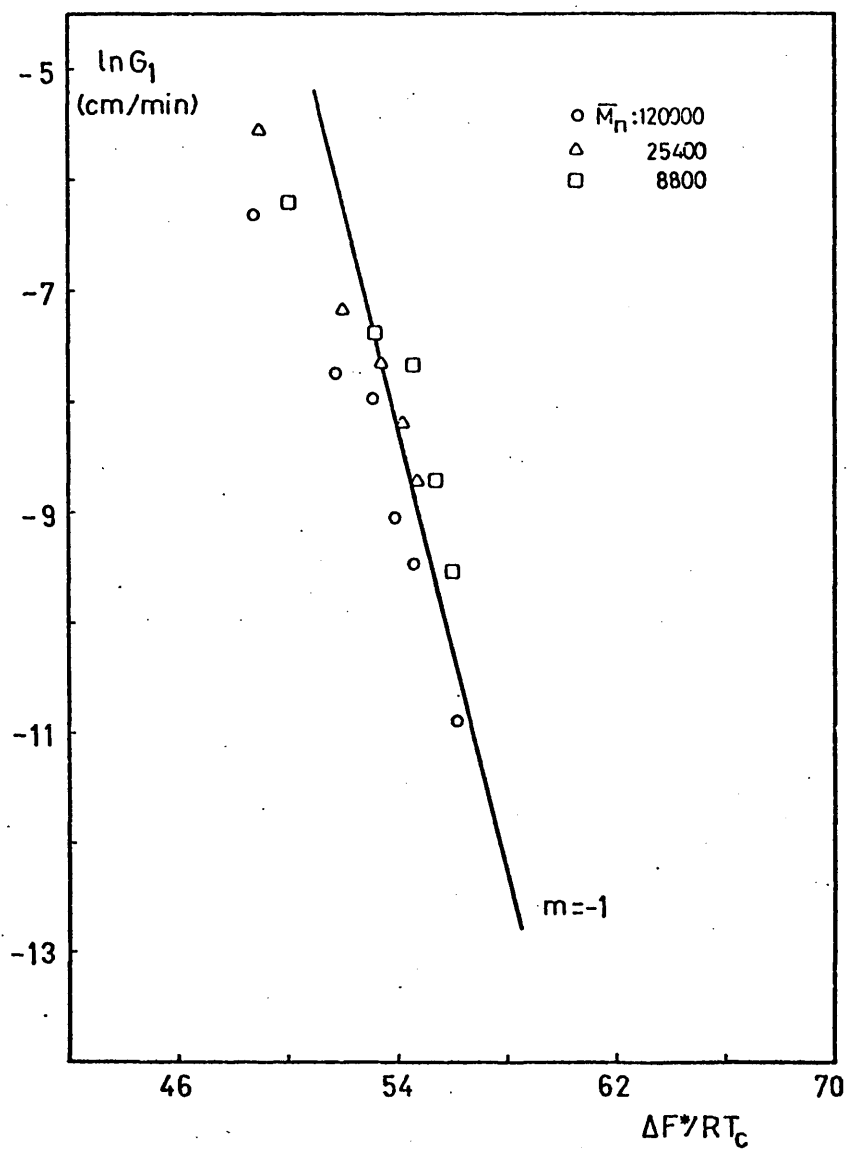


Fig. IV-38: Dependencia de la velocidad de crecimiento de PDOL (1ª fase) con  $\Delta F^*/RT_c$

lores de la velocidad de crecimiento de la segunda fase para este peso molecular, debido a que el crecimiento deja de ser lineal incluso antes de aparecer la segunda fase y la descomposición realizada por Prud' Homme y col. (78) es arbitraria.

Los análisis de velocidad de crecimiento correspondientes a muestras de pesos moleculares 25400 y 120000 presentan, por otra parte, un comportamiento diferente a la de bajo peso molecular, en el mismo intervalo de temperaturas de cristalización. En estas --- muestras, para un intervalo de temperaturas de cristalización entre 25 y 34°C, la velocidad de crecimiento correspondiente a la fase esferulítica ( $G_2$ ) es superior a la de la fase hedrítica ( $G_1$ ). Este hecho, completamente opuesto a lo observado en la fracción de más bajo peso molecular, es claramente demostrativo de la importancia de un análisis del efecto del peso molecular antes de establecer conclusiones sobre la cristalización de un sistema.

Finalmente, hay que resaltar que el hecho de que exista una excelente concordancia entre los resultados microscópicos y dilatómétricos, los primeros representando crecimiento y los segundos -- cristalización total, indican la existencia de un mecanismo único aunque se desarrollen estructuras morfológicas diferentes.

En resumen, de los resultados correspondientes al estudio morfológico y del crecimiento esferulítico, se ha obtenido que en la cristalización isotérmica del PDOL a partir del estado fundido, -- aparecen dos estructuras morfológicas dependiendo del peso molecular y de la temperatura de cristalización. En consecuencia, existe un intervalo de temperaturas de cristalización y de pesos moleculares en el cual tiene lugar la transición morfológica "esferulita--hedrita". Las temperaturas de cristalización y pesos moleculares -- estudiados entran, en todos los casos, dentro del intervalo de --- transición y las curvas de velocidad de crecimiento presentan, en las muestras de pesos moleculares medios y altos, dos velocidades bien delimitadas, una primera correspondiente a la estructura hedrítica y una segunda, de valor superior, correspondiente a la esferulítica.

BIBLIOGRAFIA CORRESPONDIENTE A LOS CAPITULOS

III Y IV

- 1.- E.M. Frith y R.F. Tuckett, Trans. Faraday Soc., 40, 251 (1944)
- 2.- R.B. Richards, Trans. Faraday Soc., 41, 127 (1945)
- 3.- P.J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223 (1949)
- 4.- P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 84, 2857 (1962)
- 5.- P.J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942)
- 6.- P.J. Flory y A. Vrij, J. Am. Chem. Soc., 85, 3548 (1963)
- 7.- M. Gopalan, L. Mandelkern; J. Phys. Chem., 71, 3833 (1967)
- 8.- L.A. Wood, Rubber Chem. Techn., 36, 103 (1963)
- 9.- P. Bueche, J. Chem. Phys., 21, 1850 (1953)
- 10.- T.G. Fox y P.J. Flory, J. Polym. Sci., 14, 315 (1954)
- 11.- G. Kanig, Kolloid Z., 190, 1 (1963)
- 12.- T. Somaznsky y D. Patterson, J. Polym. Sci., 62, 151 (1962)
- 13.- J.H. Gibbs y E.A. Di Marzio, J. Chem. Phys., 28, 373 (1958)
- 14.- "Polymer Fractionation". Manfred J.R. Cantow; ed. Academic Press; New York (1967)
- 15.- D.R. Morey y J.W. Tamblin, J. Appl. Phys., 16, 419 (1945)
- 16.- G.V. Schulz y A. Dinglinger, Z. Physik. Chem., B43, 47 (1939)
- 17.- "Aportación al Estudio del Peso Molecular y de la Distribución de Pesos Moleculares". G.M. Guzmán. Madrid (1955)
- 18.- "Determination of Molecular Weights of High Polymers". Israel Program for Scientific Translations; Jerusalem (1963)
- 19.- "Techniques of Polymer Characterization". ed. Butterworths; London (1961)
- 20.- M.L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 64, 2716 (1942)
- 21.- E.D. Kraemer, Ind. Eng. Chem., 30, 1200 (1938)
- 22.- "Handbook of Chemistry and Physics", 52 Ed. Robert C. Weast,



- Ph.D. The Chemical Rubber Co, USA (1971)
- 23.- H. Staudinger, Chem. Rev., 44, 7 (1949)
  - 24.- N.A. Pravikova, Ye.B. Berman, Ye.B. Lyudvig y A.G. Davtyan, Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.), 12, 658 (1970)
  - 25.- "Diferential Thermal Analysis". M.I. Pope y M.D. Indd., ed. - Heyden and Son. Londres (1977)
  - 26.- D. Jadraque, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1975)
  - 27.- C. Marco, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1976)
  - 28.- S. Sasaki, Y. Takahasi y H. Tadokoro, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 10, 2363 (1972)
  - 29.- S. Sasaki, Y. Takahashi y H. Tadokoro. Proceedings of the -- Symposium in Polymer Science, Osaka. Japan (1972)
  - 30.- A. Keller y M.J. Machin, J. Macromol. Sci., Part. B, 1, 41 (1976)
  - 31.- "Polymer Single Crystals". P.H. Geil; R.E. Krieger, Hunting--ton, New York (1973)
  - 32.- R.E. Prud' Homme, J. Polym: Sci., Polym. Phys. Ed., 15, 1619 (1977)
  - 33.- M. Neron, A. Tardif y R.E. Prud' Homme, Eur. Polym. J., 12, 605 (1976)
  - 34.- C. Marco, A. Bello y J.G. Fatou, Makromol. Chem., 179, 1333 (1978)
  - 35.- C. Marco, J.G. Fatou, A. Bello y A. Blanco, Makromol. Chem., 181, 1357 (1980)
  - 36.- A.M. Rijke y L. Mandelkern, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 8, 225 (1970)
  - 37.- E. Ergoz, J.G. Fatou y L. Mandelkern, Macromolecules, 5, 147 (1972)
  - 38.- J. Tinas, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1975)

- 39.- D.R. Beech, C. Booth, D.V. Dodgson, R.R. Sharpe y J.R.S. Waring, *Polymer*, 13, 73 (1972)
- 40.- D.R. Beech, C. Booth, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 8, 731 (1970)
- 41.- J.N. Hay, *Makromol. Chem.*, 177, 2559 (1976)
- 42.- J. Majer, *Kunststoffe*, 52, 535 (1963)
- 43.- G.A. Clegg y T.P. Melia, *Polymer*, 10, 912 (1969)
- 44.- J.M. Pereña y C. Marco, *Makromol. Chem.*, 181, 1525 (1980)
- 45.- C. Marco, J. Garza, J.G. Fatou y A. Bello, *Anal. Quim.* (en prensa)
- 46.- F.C. Stehling y L. Mandelkern, *Macromolecules*, 3, 242 (1970)
- 47.- G.T. Davis y R.K. Eby, *J. Appl. Phys.*, 44, 4274 (1973)
- 48.- E. Riande, *Makromol. Chem.*, 180, 2227 (1979)
- 49.- T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 123 (1956)
- 50.- "Polymer Handbook", 2ª Ed; ed. J. Brandrup y E.H. Immergut. Wiley Interscience, New York (1974)
- 51.- E. Riande y R.E. Mark, *Macromolecules*, 11, 956 (1978)
- 52.- J.E. Mark, *J. Chem. Phys.*, 67, 3300 (1977)
- 53.- E. Riande, E. Saiz y J.E. Mark, *Macromolecules*, 13, 448 (1980)
- 54.- B.V. Ozerovskii, *Polym. Sci. USSR*, 16, 803 (1974)
- 55.- "Crystallization of Polymers". L. Mandelkern; ed. McGraw Hill Book, New York (1964)
- 56.- F. Von Göler y G. Sachs, *Z. Physik*, 77, 281 (1932)
- 57.- M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7, 1103 (1939)
- 58.- W.A. Thonson y R.F. Mhel. *Trans. Am. Inst. Mining. Met. Engrs.* 135, 416 (1939)

- 59.- M. Avrami, J. Chem. Phys., 8, 212 (1940)
- 60.- M. Avrami, J. Chem. Phys., 9, 177 (1941)
- 61.- R.U. Evans, Trans. Faraday Soc., 41, 365 (1945)
- 62.- G.M. Martin y L. Mandelkern, J. Appl. Phys., 34, 2312 (1963)
- 63.- D. Turnbull, J.G. Fisher, J. Chem. Phys., 17, 71 (1949)
- 64.- L. Mandelkern, J.G. Fatou y C. Howard, J. Phys. Chem., 68, 3386 (1964)
- 65.- L. Mandelkern, J.G. Fatou y C. Howard, J. Phys. Chem., 69, 956 (1965)
- 66.- E. Riande y J.G. Fatou, Polymer, 17, 99 (1976)
- 67.- M. Cooper y R. St. J. Manley, Macromolecules, 8, 219 (1975)
- 68.- E. Riande, J.G. Fatou y J.C. Alcazar, Polymer, 18, 1095 (1977)
- 69.- "Physical Methods of Organic Chemistry", Vol. 1; ed. Arnold Weissberger, Interscience, New York (1945)
- 70.- C. Marco, J.G. Fatou y A. Bello, Polymer, 18, 1100 (1977)
- 71.- "Precis de Microscopie". M. Langeron, ed. Dunold. Paris
- 72.- J.H. Magill, J. Polym. Sci. Part. A2, 5, 89 (1967)
- 73.- "Morphology". P. Ingram, A. Peterlin. Encyclopedia Polymer Science and Technology, ed. H.F. Mark, N.G. Gaylord, N.M. Bikales. Interscience, New York, 9, 204 (1968)
- 74.- J. Guzmán y J.G. Fatou, Europ. Polym. J., 14, 943 (1978)
- 75.- H.G. Kim y L. Mandelkern, J. Polym Sci., Polym. Phys. Ed., 6, 181 (1968)
- 76.- J.G. Fatou, E. Riande y R. Garcia Valdecasas, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 13, 2103 (1975)
- 77.- C. Deboy, L. Mandelkern y L. Bourland, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 8, 869 (1970)

- 78.- P. Archambault y R.E. Prud' Homme, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 35 (1980)
- 79.- J.G. Fatou y J.M. Barrales, J. Polym. Sci., Part. A2, 6, 1141 (1968)
- 80.- J.G. Fatou y J.M. Barrales, J. Polym. Sci., Part. A2, 7, 1755 (1969)
- 81.- J.M. Magill, J. Polym. Sci., Part. B, 6, 853 (1968)
- 82.- L.A. Wood, Rubber Chem. Techn., 36, 103 (1963)
- 83.- Y. Godovsky, G.L. Slovinsky y N.M. Garbar, J. Polym. Sci., Part. C, 38, 1 (1972)
- 84.- E. Riande y J.G. Fatou, Polymer, 19, 1295 (1978)
- 85.- J.M. Barrales y J.G. Fatou, Polymer, 13, 407 (1972)
- 86.- D.R. Beech, C. Booth, C.J. Pickles. R.R. Sharpe y J.R.S. Waring, Polymer, 13, 246 (1972)
- 87.- J. Maxfield y L. Mandelkern, Macromolecules, 10, 1141 (1977)
- 88.- D.R. Beech y C. Booth, Polymer, 13, 355 (1972)
- 89.- C. Marco, J.G. Fatou, A. Bello y A. Blanco, Polymer, 20, 1250 (1979)
- 90.- D.R. Beech, C. Booth, I.H. Hillier y C.J. Pickles, Europ. Polym. J., 8, 799 (1972)
- 91.- L. Mandelkern y J. Maxfield, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17, 1913 (1979)
- 92.- Z. Pelzbauer y A. Galeski, J. Polym. Sci., Part. C, 38, 23 (1972)
- 93.- M. Mihajlov y E. Nedkov, J. Polym. Sci., Part. C, 38, 33 (1972)
- 94.- "Growth and Perfection of Crystals". P.H. Geil; ed. R.H. Dore

- mus, B.W. Roberts y D. Turnbull, Wiley, New York (1973)
- 95.- G. Schuur, J. Polym. Sci., 11, 385 (1953)
- 96.- H.J. Lengering, Kolloid Z. Z. Polym., 172, 184 (1960)
- 97.- "New Methods of Polymer Characterization". R.S. Stein; ed. B. Ke., Wiley Interscience, New York (1964)
- 98.- "Structure and Properties of Polymer Films". R.S. Stein, ed. R.W. Lenz y R.S. Stein, Plenum, New York (1972)

184

## CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación constituye una aportación original al estudio de los mecanismos y cinética de polimerización del 1,3-dioxolano, al estado cristalino y a las transiciones térmicas del poli(1,3-dioxolano).

Las conclusiones que pueden obtenerse de los resultados teóricos y experimentales descritos en los capítulos precedentes, son las siguientes:

- 1.- La polimerización del 1,3-dioxolano en cloruro de metileno -- con los iniciadores estudiados, conduce a polímeros de alto -- peso molecular. El proceso de iniciación es lento y las cur-- vas cinéticas son autoaceleradas con periodos de inducción in-- versamente proporcionales a la concentración de iniciador. La iniciación es más lenta para el catalizador bifuncional, no -- alcanzándose el estado estacionario de centros activos ni si-- quiera al final de la reacción.
- 2.- La naturaleza intrínseca del contraíón utilizado da origen a velocidades de polimerización inferiores a las obtenidas con otros iniciadores, como consecuencia de la existencia de ma-- croiones y macroesteres en equilibrio que propagan con dife-- rente velocidad, existiendo una marcada influencia de la cons-- tante dieléctrica del medio.
- 3.- La polimerización del tetrahidrofurano con los mismos inicia-- dores presenta velocidades de iniciación prácticamente instan-- táneas, observándose la misma influencia del contraíón y de -- la polaridad del medio sobre las velocidades de propagación -- que son tanto mayores cuanto mayor es la constante dieléctri-- ca del disolvente utilizado. El mecanismo de propagación pare-- ce ser análogo para la polimerización de los dos monómeros, -- diferenciándose de forma apreciable en el proceso de inicia-- ción.
- 4.- El fraccionamiento de los polímeros, obtenidos por precipita-- ción fraccionada, ha permitido obtener fracciones homogéneas

con pesos moleculares entre 6000 y 60000, habiéndose establecido la ecuación viscosimétrica en clorobenceno. El análisis teórico de la distribución de pesos moleculares mediante el tratamiento de Schulz, indica una distribución gaussiana de frecuencias la cual concuerda favorablemente con los postulados teóricos.

- 5.- El análisis de la influencia de la temperatura de cristalización en la temperatura de fusión, demuestra que cuando se utilizan métodos de extrapolación, la temperatura de fusión en equilibrio que se obtiene para peso molecular infinito es superior a la temperatura de fusión experimental. No hay grandes variaciones en las temperaturas de fusión para tamaño finito obtenidas a baja cristalinidad y después de completar la cristalización, excepto para pesos moleculares del orden de 9000 en los que la temperatura de fusión depende fuertemente del peso molecular. Por otro lado, la entalpía de fusión, determinada en función de la depresión de la temperatura de fusión en presencia de diluyentes, corresponde a 3700 cal/mol. Este valor es muy superior al calor de fusión del polióxido de metileno y del polióxido de etileno.
- 6.- La dependencia de la transición vítrea con el peso molecular es una función única en la zona comprendida entre pesos moleculares de 6000 y 120000. La depresión de la temperatura de transición vítrea en los pesos moleculares bajos corresponde a unos 5°C aproximadamente.  
Los tratamientos teóricos para el cálculo de la  $T_g^\infty$  conducen a un valor extrapolado de -210°K, lo cual indica que las propiedades de rigidez o flexibilidad relativas son intermedias entre las de los dos homopolímeros de origen. Estos resultados concuerdan con los obtenidos teóricamente mediante análisis configuracionales.
- 7.- La cristalización del poli(1,3-dioxolano) a partir del estado fundido sigue la forma general y característica de la crista-



lización de polímeros, a los bajos subenfriamientos utilizados. El análisis de las ecuaciones de Avrami y de G6ler-Sachs indica una nucleación homog6nea y crecimiento bidimensional, alcanzando valores de cristalinidad que oscilan entre un 50 y un 80% para las fracciones de alto y bajo peso molecular respectivamente.

Los par6metros de velocidad de la cristalización, para un subenfriamiento dado, muestran la gran influencia del peso molecular en la velocidad de cristalización hasta pesos moleculares del orden de 30000, a partir de los cuales la velocidad de cristalización prácticamente no varía. Esta diferencia de velocidad de cristalización con respecto al peso molecular, para pesos moleculares relativamente bajos, reside fundamentalmente en diferencias en la energía libre de nucleación, mientras que para pesos moleculares superiores a 30000, la energía libre de nucleación no depende prácticamente del peso molecular.

- 8.- El análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización demuestra que el producto  $\sigma_e \sigma_u$  de las energías libres interfaciales lateral y basal no varía con el peso molecular cuando el tamaño crítico del núcleo es mucho menor que la longitud de la cadena extendida, lo cual ocurre en la región de pesos moleculares de 10000 a 60000, existiendo una morfología de cadena plegada. Como consecuencia de las interfases distorsionadas, los valores de las energías libres interfaciales son altos. Para pesos moleculares del orden de 9000 aparecen valores para dicha energía ligeramente más altos que en la zona de altos pesos moleculares.

El análisis directo del coeficiente de temperatura para cadenas de peso molecular finito demuestra la validez de dicho modelo para describir la cristalización de polímeros así como de los valores asignados a las energías libres interfaciales. Este análisis demuestra que el proceso de cristalización está -

gobernado por el proceso de nucleación del sistema y que cuando se estipulan los valores de las energías libres interfaciales, la transformación viene descrita por una función única - de la energía libre necesaria para la formación de un núcleo estable

- 9.- Los estudios morfológicos realizados por microscopía óptica y mediante dispersión de luz a bajos ángulos demuestran la formación de dos estructuras morfológicas, una esferulítica desarrolla a muy altos subenfriamientos y otra hedrítica formada a subenfriamientos bajos. La transición entre una y otra forma corresponde a un amplio intervalo que depende del peso molecular y de las condiciones de cristalización.
- 10.- Dentro del intervalo de transición esferulita-hedrita y para pesos moleculares del orden de 25400 y 60000, existen dos velocidades de crecimiento, una primera correspondiente a la estructura hedrítica y otra segunda, de valor superior, correspondiente a la esferulítica. Para bajos pesos moleculares, no existe discontinuidad en la velocidad de crecimiento y las -- curvas de cristalización dejan de ser lineales; en cualquier caso, la velocidad de crecimiento es función del peso molecular. El análisis del coeficiente de temperatura del crecimiento bidimensional, conduce a resultados análogos a los obtenidos a partir de datos de cristalización en bloque dilatométricos. La exacta concordancia entre ambos, demuestra que se puede utilizar el análisis teórico a partir de la energía libre de nucleación para explicar el coeficiente de temperatura de la cristalización, e indica la existencia de un mecanismo de crecimiento y cristalización único aunque se desarrollen estructuras morfológicas diferentes.

